

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-188391

(43)Date of publication of application : 25.07.1995

(51)Int.Cl.

C08G 59/40  
C08G 73/00  
C08L 63/00  
C09D163/00  
C09D163/00  
C09D163/00  
C09D163/00  
H01B 1/20  
H05K 1/09  
H05K 3/40

(21)Application number : 06-231249

(71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH CORP  
<IBM>

(22)Date of filing : 27.09.1994

(72)Inventor : ARLDT ROY LYNN  
BOYKO CHRISTINA MARIE  
CAYSON BURTRAN JOE  
KOZLOWSKI RICHARD MICHAEL  
KULESZA JOSEPH DUANE  
LAUFFER JOHN M  
LIU PHILIP CHIHCHAU  
MARKOVICH VOYA R  
MAHMOUD ISSA SAID  
MUSKA JAMES FRANCIS  
PAPATHOMAS KOSTAS  
SABIA JOSEPH GENE  
SCHUMACHER RICHARD ANTHONY

(30)Priority

Priority number : 93 154341 Priority date : 17.11.1993 Priority country : US

## (54) VIA FILL COMPOSITION AND FILLING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition which is used for filling vias of a circuit carrier and the like and causes little shrinkage when cured, without a solder being wicked into vias or through holes, by incorporating a large amount of a conductive powder into an epoxy or cyanate binder composition.

CONSTITUTION: The fill composition consists of (A) about 35 to about 95 wt.%, preferably about 60 to about 92 wt.%, of conductive powder and (B) about 5 to about 65 wt.%, preferably about 8 to about 40 wt.%, of a binder, where the component B comprises (C) about 25 to about 100 wt.% of an alicyclic epoxy resin, a novolack epoxy resin and/or a cyanate ester resin, (D) 0 to about 75 wt.% of a curing agent (about 25 to about 75 wt.% when the resin is an alicyclic epoxy resin) and (E) a catalyst in an amount sufficient to accelerate the curing of the resin. When this fill composition is filled into the vias and through holes of a circuit carrier and cured, the shrinkage percentage is less than about 0.8%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.05.1997

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] It is the restoration constituent filled up with Bahia of a circuit carrier, and a through hole. a. About 5 thru/or about 65% of the weight of the i. abbreviation 25 thru/or about 100% of the weight of cycloaliphatic epoxy resin, a novolak epoxy resin, a cyanate ester resin, and resin chosen from the group who consists of such mixture, When resin is cycloaliphatic epoxy resin, ii.0 thru/or about 75% of the weight About 25 thru/or about 75% of the weight of a curing agent, the catalyst of sufficient amount to promote hardening of the iii. above-mentioned resin -- since -- with the becoming binder b. Restoration constituent which there is no opening substantially and is characterized by contraction being less than about 0.8% when Bahia and a through hole are made to fill up with and harden the above-mentioned restoration constituent including about 35 thru/or about 95% of the weight of conductive powder.

[Claim 2] The restoration constituent according to claim 1 which the above-mentioned resin is cycloaliphatic epoxy resin whose molecular weight is about 200 thru/or 800, and the above-mentioned curing agent is an anhydride curing agent, and is characterized by the above-mentioned conductive powder consisting of a metal powder.

[Claim 3] The above-mentioned cycloaliphatic epoxy resin is 7-oxabicyclo (4.10) heptane. -- Restoration constituent according to claim 2 which it is 3-carboxylic-acid 7-oxabicyclo (4.1) hept-3-ylmethyl ester, the above-mentioned catalyst is a tertiary amine or an imidazole, and an anhydride curing agent is a hexahydrophthalic anhydride or a methyl hexahydrophthalic anhydride, and is characterized by conductive powder consisting of a metal powder.

[Claim 4] The restoration constituent according to claim 1 with which the weight per epoxide is epoxy novolak resin of about 200 thru/or about 500, and the above-mentioned resin is characterized by containing about 10 thru/or about 60% of organic solvent further.

[Claim 5] The restoration constituent according to claim 4 characterized by for the above-mentioned epoxy novolak resin being [ for the above-mentioned curing agent ] weight per epoxy equivalent 230 [ about ] thru/or a thing with about 400 melting point of about 80 degrees C including tetrabromobisphenol A including a methyl ethyl ketone for the above-mentioned organic solvent, and the above-mentioned conductive powder being carbon.

[Claim 6] The restoration constituent according to claim 4 characterized by for the above-mentioned epoxy novolak resin being [ for the above-mentioned curing agent ] weight per epoxy equivalent 230 [ about ] thru/or a thing with about 400 melting point of about 80 degrees C including tetrabromobisphenol A including a methyl ethyl ketone for the above-mentioned organic solvent, and the above-mentioned conductive powder being a metal.

[Claim 7] The restoration constituent according to claim 6 characterized by the above-mentioned conductive powder containing copper.

[Claim 8] The restoration constituent according to claim 1 characterized by the above-mentioned resin being a cyanate ester resin.

[Claim 9] The restoration constituent according to claim 8 with which the above-mentioned cyanate ester resin is characterized by the above-mentioned catalyst being octanoic-acid zinc or octanoic-acid manganese including 4 and 4'-ethylidene bisphenol JISHIANETO.

[Claim 10] The restoration constituent according to claim 8 with which the above-mentioned cyanate ester resin is characterized by the above-mentioned catalyst containing octanoic-acid zinc including bisphenol M JISHIANETO.

[Claim 11] The restoration constituent according to claim 8 with which the above-mentioned cyanate ester resin is characterized by the above-mentioned catalyst being octanoic-acid zinc including bisphenol M

JISHIANETO and 4, and 4'-ethylidene bisphenol JISHIANETO.

[Claim 12] The restoration constituent according to claim 8 with which the above-mentioned cyanate ester resin is characterized by the above-mentioned catalyst containing octanoic-acid zinc including the diglycidyl ether of 4 and 4'-ethylidene bisphenol JISHIANETO and bisphenol A.

[Claim 13] The restoration constituent according to claim 8 with which the above-mentioned cyanate ester resin is characterized by the above-mentioned catalyst containing octanoic-acid zinc including 4 and 4'-ethylidene bisphenol JISHIANETO and dinonylphenyl cyanate.

[Claim 14] The restoration constituent according to claim 8 characterized by a catalyst containing octanoic-acid zinc including the epoxy cresol novolak resin whose above-mentioned cyanate ester resins are 4 and 4'-ethylidene bisphenol JISHIANETO and weight per epoxy equivalent 230 [ about ] thru/or the about 400 melting point of about 80 degrees C.

[Claim 15] the approach filled up with openings, such as Bahia in a substrate, or a through hole, -- it is -- a. -- an approach including the process which prepares the substrate which has at least one opening with which it should be filled up, prepares the injection equipment for injecting a restoration constituent to opening including b. restoration constituent, and injects c. restoration constituent to opening.

[Claim 16] The approach according to claim 15 which the above-mentioned restoration constituent contains the metal, and is characterized by using this metal as a seed layer in order to carry out the exaggerated plate of the opening with which it was filled up further.

[Claim 17] It is the approach of supplying a hardenability restoration constituent to openings, such as Bahia in a substrate, or a through hole. a. Prepare the substrate which has at least one opening with which it should be filled up, and b. restoration constituent is prepared. c. Prepare the carrier of a restoration constituent and the above-mentioned carrier is coated with d. restoration constituent. e. The mask which has at least one opening by which alignment was carried out to opening of the above-mentioned substrate is placed on the front face of the above-mentioned substrate. f. Approach including the process which the above-mentioned carrier which coated the above-mentioned restoration constituent is placed [ process ] on the substrate which placed the above-mentioned mask, and the sufficient heat and sufficient pressure for the g. above-mentioned carrier are put [ process ], and makes the above-mentioned restoration constituent flow into the above-mentioned opening.

[Claim 18] The approach according to claim 17 which the above-mentioned restoration constituent contains the metal, and is characterized by using this metal as a seed layer in order to carry out the exaggerated plate of the opening with which it was filled up further.

[Claim 19] the approach of forming resistance into a circuit carrier -- it is -- a. -- an approach including the process which prepares the circuit carrier which has at least one opening, fills up b. opening with a resistance restoration constituent, prepares the resistance which the edge exposed, measures the resistance of c. resistance, trims d. resistance, and acquires expected resistance.

[Claim 20] The approach according to claim 19 which the above-mentioned restoration constituent contains the metal, and is characterized by using this metal as a seed layer in order to carry out the exaggerated plate of the opening with which it was filled up further.

[Claim 21] the approach of forming the resistance which has predetermined resistance into a circuit carrier -- it is -- a. -- the specific resistance value of the ingredient which needs at least one dimension or the volume to prepare the circuit carrier which has known opening and acquire predetermined resistance by the formula of b. following -- calculating --  $R = \rho L / A$  = resistance (ohm)

Specific resistance of  $\rho$  = ingredient (ohm-cm)

The die length of  $L$  = resistance = an approach including the process which generates the restoration constituent of the specific resistance value of the ingredient calculated at the thickness  $A$  = cross-section c. process b of a circuit plate, and fills up the d. above-mentioned opening with the above-mentioned resistance restoration constituent.

[Claim 22] The 1st circuit carrier which has at least one opening is prepared. the approach of connecting between two circuit carriers -- it is -- a. -- b. The 2nd circuit carrier which has at least one solder ball is prepared on a front face. c. Approach including the process which prepares a restoration constituent, fills up the d. above-mentioned opening with the above-mentioned restoration constituent, carries out the exaggerated plate of the metal to at least 1 edge of opening which carried out the e. above-mentioned restoration, forms a pad, and connects the f. above-mentioned solder ball to the above-mentioned pad.

[Claim 23] a. The circuit carrier which forms the 1st circuit carrier which has opening filled up with at least one restoration constituent, and consists of a solder ball prepared in the top face of the metal pad prepared in the top face of opening of which b. restoration was done, and c. pad.

[Claim 24] The circuit carrier according to claim 23 characterized by being the through hole which the

above-mentioned opening plated, or plated Bahia.

[Claim 25] The circuit carrier according to claim 23 characterized by being the through hole which the above-mentioned opening does not plate, or Bahia which is not plated.

[Claim 26] The circuit carrier according to claim 23 characterized by having the 2nd circuit carrier further on the above-mentioned solder ball.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the restoration constituent filled up with the through hole of a circuit plate, or Bahia.

[0002]

[Description of the Prior Art] By manufacture of a circuit plate, solder ball connection of modules, such as a ceramic module, has a remarkable advantage in an electrical order as compared with the conventional pin Inn Hall technique. A pin Inn Hall technique is a technique which connects a module to a circuit plate by inserting a projection or a pin in the hole where a circuit plate corresponds. By mechanical consideration, pin Inn Hall connection occupied most part of the surface area of a circuit plate, and has barred the miniaturization. On the contrary, according to the solder ball technique, a module is connected to a circuit plate by joining the ball of the solder on a module to the contact to which the front face of a circuit plate corresponds.

[0003] A high-melting solder ball is put on a modular background, and, specifically, it attaches in a module according to the reflow process of the solder paste of a low-melt point point. Next, it attaches in the front face of a circuit plate with the solder paste of the low-melt point point which screen-stenciled the module. Since installation to a modular circuit plate is performed only on the front face of a circuit plate, the dimension of an installation land, the diameter of a drill, and a path clearance land etc. is decreased, and it becomes possible to increase wiring area. Solder ball connection has the advantage that a wiring consistency becomes high, in order that a system rate may become quick since signal net length becomes short, and the diameter of Bahia and a land may decrease.

[0004] However, the problem of a solder ball connection technique is generated when solder ball connection is made at the conventional through hole, i.e., Bahia. When it is going to make such connection, the screen-stenciled eutectic paste which is used for connecting a solder ball to a circuit plate will flow through a hole from the location of expected interconnect in a reflow process. Thereby, a soldered joint becomes inadequate and dependability is lost.

[0005] Before one of the attempts which is going to attach a module in the land of a direct pad mold attaches a solder ball, it is the approach of filling up a through hole with solder beforehand and forming a solid land. However, solder will be drawn by the hole during the assembly of a circuit plate, and it will flow from the location of interconnect. This solder is drawn, namely, by "wicking", a cavity is produced under a ball, it becomes the cause of a crack, a soldered joint becomes inadequate, and dependability is lost.

[0006] Another approach of solving the problem which connects a solder ball to a through hole is the approach of using the end of the "bone of dog" mold permuted from the through hole, i.e., Bahia, which the land of solid copper plated. After connecting solder to the land of solid copper, it connects with Bahia, i.e., a through hole, by the circuit line. Although a soldered joint becomes good by the end of the skeleton pattern of a dog, since wiring nature decreases and a signal line becomes long, the advantage by Bahia of pad solder ball connection decreases. To coincidence, a circuit line occupies the space of the front face of a circuit plate, i.e., a "real estate."

[0007] Moreover, although the attempt which fills up Bahia and a through hole with a polymer ingredient of a certain kind was also made, such a polymer ingredient does not have enough restoration of Bahia, and a remarkable cavity is produced. Since such a polymer ingredient needs evaporation of a solvent, the processing time becomes long. It tends to contract by evaporation of a solvent, and a front face becomes less flat [ these polymer ingredients ], and its cavity also increases further again. Such another fault of an ingredient is that soldering is limited.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is desirable to make solder ball connection to a direct through hole, and to perform the soldered joint which lessens consumption of a real estate by this, shortens the die length of a signal line, increases and can satisfy wiring nature further.

[0009]

[Means for Solving the Problem] A direct soldered joint can be performed to Bahia or a through hole, without drawing solder in Bahia or a through hole by filling up the plated through hole with epoxy or the restoration constituent of cyanate according to this invention. If this restoration constituent is stiffened and it plates upwards, a restoration constituent will support a solder ball and the front face which can be soldered by the flatness for interconnect will form it. The hardened restoration constituent has the advantage that it is conductivity further. This invention relates to some new approaches of filling up openings, such as a through hole, with such a restoration constituent, and the resistance put on such opening again.

[0010]

[Example] A direct soldered joint can be performed to Bahia and a through hole, without drawing solder in Bahia or a through hole by plating or filling up with epoxy or the restoration constituent of cyanate the through hole and Bahia which are not plated according to this invention. If a restoration constituent is stiffened and is plated, a restoration constituent will support a solder ball, the path where solder is drawn from solder joint will be removed, and the front face in which flat soldering for interconnect is possible will be formed. In a restoration constituent, since conductive powder, such as copper, exists, it also has advantages, such as conductivity, thermal stability, and solderability. This invention relates to some new approaches of filling up with such a restoration constituent the through hole and Bahia which were established in substrates, such as a circuit carrier, again. As for a circuit carrier, for example, a circuit plate, a card, a ceramic substrate, an organic or inorganic multi-chip module, and an organic or inorganic single chip module are contained.

[0011] The substrate 12 which has the through hole 14 which filled up drawing 1 with the restoration constituent 16 is shown. There is a pad 18 in the top face of the through hole 14 with which it was filled up, and there is solder 20 of a low-melt point point in the top face. The solder ball 22 is put on the top face of solder 20, and solder 24 is put on the top face. That in which the chip was attached is shown and the chip carrier 26 is put on the top face of solder 24.

[0012] FR-4 conventional epoxy and heat resistant resin, for example, heat-resistant epoxy, polyimide, cyanate (triazine), a fluororesin, a ceramic restoration fluororesin, benz-cyclo-butene, perfluoro butane, polyphenylene sulfide, polysulfones, polyether imide, polyether ketones, polyphenyl quinoxalines, polybenzoxazoles, polyphenyl benzoscresol thiazoles, such mixture, etc. are in a suitable printed-circuit board.

[0013] A restoration constituent restoration constituent contains conductive powder, a catalyst, and a binder, and a binder constituent is specifically either an epoxy constituent or a cyanate constituent. An epoxy constituent has an epoxy resin, a curing agent, conductive powder, and a catalyst. This epoxy resin is either cycloaliphatic epoxy resin or epoxy cresol novolak resin. Other components are added with the epoxy resin to be used. This restoration constituent can be used for being filled up with openings, such as a through hole which plates or contains Bahia and the through hole which is not plated. By the expected application of opening, conductivity or insulation is sufficient as a restoration constituent. A certain kind of restoration constituent is used for forming the controlled resistance which has the selected electric resistance in opening.

[0014] "Conductive powder" conductivity powder consists of conductive powder containing powder, such as carbonaceous powder and a metal, for example, copper, silver, nickel, molybdenum, gold, palladium, platinum, and aluminum, and such mixture, and mean particle diameter does not have 0.1, does not have 0.5 [ 75-micron ] preferably, and is about 0.5 thru/or about 10 microns still more preferably 25 microns. The powder of suitable copper is marketed from alkane PAUDAZU- and - pig face (Alcan Powders & Pigments), or a Mets meta-large cull corporation (Metz Metallurgical Corporation). It is arbitrary and electric insulation powder, for example, an aluminum oxide, 92% alumina, 96% alumina, aluminum nitride, silicon nitride, silicon carbide, beryllium oxide, boron nitride, high pressure, or a plasma-CVD diamond can be added to conductive powder. As for the thermal conductivity of thermally conductive powder, it is desirable that they are about 0.8 thru/or about 1.4 W/m-K.

[0015] Let the amount of the conductive powder to add be the amount which generates the restoration constituent which generates the restoration constituent which has the specific resistance controlled in order to form resistance, or forms a conductor.

[0016] To the weight of a binder and conductive powder, the epoxy restoration constituent of this invention does not have about 5, about 65%, to the weight of about 8 thru/or about 40% of binder, a binder, and conductive powder, does not have about 35 and contains about 60 thru/or about 92% of thermally conductive powder preferably about 95%. On these specifications, a "binder" means the nonmetal of a restoration constituent, and a nonsolvent component.

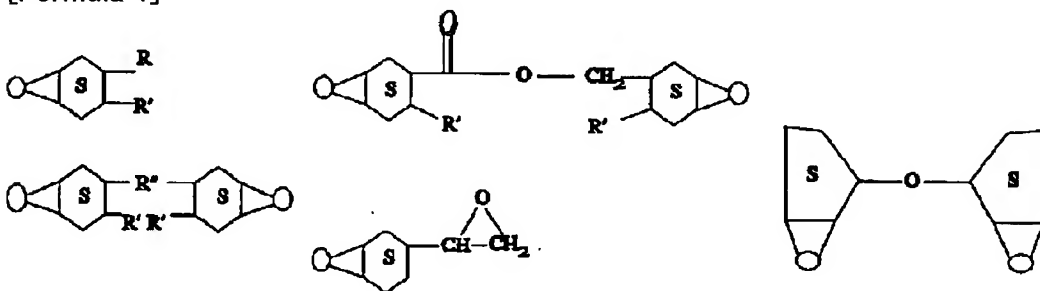
[0017] "Epoxy restoration constituent"

To the weight of a binder and conductive powder, a "example of alicyclic epoxy restoration constituent" alicyclic epoxy restoration constituent does not have about 35, about 95%, to the weight of about 60 thru/or about 92% of thermally conductive powder, and a binder and conductive powder, does not have about 5 and consists of about 8 thru/or about 40% of binder preferably about 65%. A binder does not have about 25 and preferably about 75% of the weight About 30 thru/or about 60% of the weight of cycloaliphatic epoxy resin, There is no about 25 and preferably about 75% of the weight About 30 thru/or about 40% of the weight of an anhydride curing agent, And arbitrary sufficient amount to have a catalysis in hardening of cycloaliphatic epoxy resin -- desirable -- about 0.05 thru/or about 10 % of the weight -- further -- desirable -- about 1 thru/or about 5% of the weight of a catalyst -- There is no about 0 of the weight of a binder and it consists of about 5 thru/or about 20% of the weight of a softening agent preferably about 25% of the weight.

[0018] Since an alicyclic epoxy constituent does not need a solvent, it is not necessary to dry an alicyclic epoxy constituent, and the processing time is reduced sharply. Even if the alicyclic epoxy constituent of this invention does not contain a solvent, or it hardly contains but it contains it, a nonresponsive organic solvent is less than 0.2 % of the weight.

[0019] Suitable cycloaliphatic epoxy resin is non-glycidyl ether epoxide containing two or more 1 per molecule, and 2 epoxy groups. Generally, using peroxy acids, such as a hydrogen peroxide or a peracetic acid, and a perbenzoic acid, this carries out epoxidation of the partial saturation aromatic hydrocarbon, such as a cycloolefin, and generates it. Organic acid peroxide makes a hydrogen peroxide react with either a carboxylic acid, an acid chloride or a ketone generally, and makes compound R-COOH generate. These ingredients are well-known things and are indicated by p.471 about these composition in J. bar DOSON (J.Byrdson), plastics MATERIARUZU (Plastic Materials), and 1966. Such non-glycidyl ether cycloaliphatic epoxy resin had the ring structure, and an epoxide radical is a part of ring, or it has combined it with the ring structure. These epoxy resins may include an ester bond. Suitable non-glycidyl ether cycloaliphatic epoxy resin has the following structure.

[Formula 1]



a formula -- inside -- S -- saturation -- a ring structure -- R -- CHOCH -- two -- O (CH<sub>2</sub>) -- nCHOCH -- two -- OC (CH<sub>3</sub>) -- two -- CHOCH -- two -- a group -- from -- having chosen -- a radical -- R -- " -- CH -- two -- OOC -- and -- CH -- two -- OOC (CH<sub>2</sub>) -- four -- COO -- a group -- from -- having chosen -- a radical -- it is .

[0020] It has 3, 4-epoxycyclohexylmethyl -3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate, and two epoxide radicals for the example of a suitable non-glycidyl ether alicyclic epoxy compound, and one of them has the vinyl cyclohexane dioxide which is a part of ring structure, 3, the 4-epoxy-6-methylcyclohexyl methyl -3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate, and dicyclopentadiene dioxide in it.

[0021] In other suitable cycloaliphatic epoxy resin, 1, 2-bis(2, 3-epoxy cyclopenthyloxy)-ethane, 2, 3-epoxy cyclopentyl glycidyl ether, the diglycidyl cyclohexane -1, a 2-dicarboxy rate, 3, 4-epoxycyclohexyl glycidyl ether, the screw-(2, 3-epoxy cyclopentyl) ether, The screw-(3, 4-epoxycyclohexyl) ether, 5(6)-glycidyl-2-(1, 2-epoxy ethyl) bicyclo [2.2.1] heptane, A cyclohexa -1, 3-diene dioxide, 3, 4-epoxy-6-methylcyclohexyl methyl - There is glycidyl ether, such as 3' and 4' - epoxy -6'-methylcyclohexane carboxylate.

[0022] 1 and 2-epoxy group is suitable also for the epoxy resin combined with various kinds of hetero atoms or functional groups. For example N of N of 4-aminophenol, N, O-triglycidyl derivative, and 3-



aminophenol, N, O-triglycidyl derivative, The glycidyl ether / glycidyl ester of a salicylic acid, N-glycidyl - N' -(2-glycidyoxy propyl)- 5,5-dimethylhydantoin or 2-glycidyoxy -1, 3-screw -(5 and 5-dimethyl-1-glycidyl hydantoin-3-IRU)- There is a propane etc. The mixture of cycloaliphatic epoxy resin is also suitable.

[0023] The 3 and 4-epoxycyclohexylmethyl-3-4-epoxy cyclohexane carboxylate marketed by the trade name of ERL-4221 from Union Carbide (Union Carbide Company) by desirable cycloaliphatic epoxy resin, (Systematic name:) [ 7-oxabicyclo ] Heptane-3-carboxylic-acid 7-oxabicyclo (4.10) Hept-3-ylmethyl ester (4.1) And Union Carbide ( ) [ Union ] There is mixture of the 3 and 4-epoxycyclohexylmethyl-3-4-epoxy cyclohexane carboxylate marketed by the trade name of ERL-4299 from Carbide Company and bis adipate (3, 4-epoxycyclohexyl).

[0024] This cycloaliphatic epoxy resin has the epoxy equivalence of about 50 thru/or about 500, and is about 50 thru/or about 250 preferably. Viscosity does not have about 5 [ less than about 1000 centipoises ] preferably at 25 degrees C, does not have about 300 of about 900 centipoises still more preferably, and is about 300 thru/or about 450 centipoises most preferably 600 centipoises. molecular weight — about 200 thru/or about 800 — further — desirable — about 200 thru/or about 700 — most — desirable — about 200 thru/or the weight per about 500 epoxide — about 50 thru/or about 500 — it is about 50 thru/or about 300 preferably. 130 degrees C or more of glass transition temperature of a restoration constituent are 140 degrees C or more preferably. Therefore, the epoxy resin containing cycloaliphatic epoxy resin or its mixture is chosen so that the glass transition temperature of the epoxy constituent may become 130 degrees C or more.

[0025] The curing agent which stiffens "curing agent" cycloaliphatic epoxy resin is an anhydride guided from the carboxylic acid which has at least one ANHIDRIDO radical. Saturation or partial saturation is sufficient as the carboxylic acid used for generation of an anhydride, and any of aliphatic series, alicyclic, aromatic series, and a heterocycle type are sufficient as it. In these anhydrides, a phthalic-acid anhydride, an isophthalic acid anhydride, a dihydrophthalic-acid anhydride, A tetrahydrophthalic anhydride, a hexahydrophthalic anhydride, 1, 3, 5, 6 and 7, 7-hexa chloro -3, 6-, and methylene - 1, 2, 3, 6-tetrahydrophthalic anhydride (KUROREN DIN acid anhydride), An anhydrous amber acid, a maleic anhydride, an anhydrous chloro amber acid, an anhydrous monochloro maleic acid, 6-ethyl-4-chloro hexadiene, 1, 2-dicarboxylic acid anhydride, 3, the 6-dimethyl-4-cyclohexadiene -1, 2-dicarboxylic acid anhydride, 6-butyl -3, 5-cyclohexane diene 1, 2-dicarboxylic acid anhydride, An anhydrous octadecyl amber acid, an anhydrous dodecyl amber acid, an anhydrous dioctyl amber acid, An anhydrous nonadeca dienyl amber acid, anhydrous 3-methoxy - 1, 2, 3, 6-tetrahydrophthalic acid, Anhydrous 3-butoxy - 1, 2, 3, 6-tetrahydrophthalic acid, a pyromellitic acid anhydride, A dihydropyromellitic acid anhydride, a tetrahydro pyromellitic acid anhydride, a hexahydro pyromellitic acid anhydride, the Pori adipic-acid anhydride, the Pori sebacic-acid anhydrides, and such mixture exist. Aromatic series, such as aromatic series 1 anhydride and pyromellitic acid anhydride, 2 anhydride, aliphatic series 1 anhydride, alicyclic-compound 1 anhydrides, and these chlorination derivatives are in a desirable anhydride. Especially a desirable thing is the anhydride of a liquid or a low-melt point point in an ordinary state.

[0026] There are polyfunctional ring type anhydrides, such as a trimellitic acid anhydride, benzophenone tetracarboxylic dianhydride and PIROMERITTO tetracarboxylic dianhydride, cyclopentane tetracarboxylic dianhydride, diphenyl ether tetracarboxylic dianhydride, benzene, and hexa carboxylic-acid 3 anhydride of a cyclohexane, in other suitable curing agents. Moreover, one of the following straight chains or ring type anhydrides of an acid are also suitable as a curing agent. The equivalence marketed by the trade name of "emery Gia Cid (Emery Diacid)" from polyester acids, such as a dimer of oxalic acid, a malonic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, a brasylic acid, trimellitic acid, and a fatty acid and an acid dimer from a superfluous azelaic acid, and emery chemical (Emery Chemical Company) is neopentyl glycol of 500.

[0027] Generally, with the equivalent base, about 20% of cycloaliphatic epoxy resin, and about 120%, an anhydride curing agent does not have about 75 desirable% of epoxy equivalence [ \*\* / this / about 80 thru/or 110%, and / better ], and uses it about 100%.

[0028] A "catalyst" catalyst adds only an amount effective in promoting bridge formation of an epoxy resin. There are an acid catalyst of amines, such as a tertiary amine, octanoic-acid tin (II), etc. and imidazole derivatives in the catalyst suitable for an epoxy resin. For a suitable tertiary-amine catalyst, N and N-dimethyl benzylamine, triethylamine, N,N-dimethylaniline, N-methyl morpholine, N-ethyl morpholine, An imidazole and a tetra-chloromethyl ethylene amine, tetramethyl guanidine, A triisopropyl amine, a pyridine, a piperazine, triethylamine, Tributylamine, dimethyl benzylamine, a triphenylamine, Tricyclo hexylamine, a quinoline, triethylamines, a triphenylamine, There are the Tori (2, 3-dimethyl cyclohexyl) amine, benzyl

dimethylamine, 1, 3-tetramethyl butanediamine, a tris (dimethyl aminomethyl) phenol, triethylenediamine, etc. The carbon atom located on the nitrogen of an amine or the carbon of heterocycle does not have one piece in 1 thru/or six allyl groups, or an aryl group, and a suitable imidazole has more than one. For the example of suitable imidazole derivatives, an imidazole, 2-methylimidazole, 2-ethyl imidazole, 2-propyl imidazole, 2-butyl imidazole, 2-pentyl imidazole, 2-hexyl imidazole, 2-cyclohexyl imidazole, 2-phenylimidazole, 2-nonyl imidazole, 2-undecylimidazole, 2-heptadecylimidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, 2-phenyl-4-methylimidazole, 1-benzyl imidazole, 1-ethyl-2-methylbenzimidazole, the 2-methyl -5, 6-benzimidazole 1-vinyl imidazole, 1-allyl compound-2-methylimidazole, 2-cyano imidazole, 2-chloro imidazole, 2-BUROMO imidazoles, and such mixture exist. In the imidazole derivatives which have substituents, such as other oxygen, sulfur, and a halogen, it is 1. -(2-hydroxypropyl)- 2-methylimidazole, the 2-phenyl -4, 5-dimethylol imidazole, 2-phenyl-4-methyl-5-hydroxymethylimidazole, 2-chloromethyl benzimidazole 2-hydroxy benzimidazole, and such mixture exist. Although they are 2-methylimidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, and 1,2-dimethylimidazole, since the most suitable imidazole has the highest heat deflection temperature of the ingredient which promoted hardening and was hardened at the epoxy reaction in moderate temperature, it is desirable. [ of 2-phenylimidazole, 2-phenyl-4, 5-dihydroxymethylimidazole, 2-phenyl-4-methylimidazole, 1-cyanoethyl-2-methylimidazole, 1-cyanoethyl-2-phenylimidazole 3, and 4-dialkyl imidazole ]

[0029] Other suitable catalysts are the compounds permuted completely, and have the fourth ammonium of hydroxylation, the fourth ammonium of halogenation, the fourth phosphonium of halogenation, arsines, amine oxides, aminophenols, phosphine oxide, phosphines, halogenation phosphoniums, amines, phosphoramidate, phosphine amines, and the third aminophenol. The mixture of these catalysts is also suitable.

[0030] To the sum total weight of a binder and conductive powder, a "example of novolak epoxy restoration constituent" novolak epoxy restoration constituent does not have about 60%, about 95%, to the sum total weight of about 70% thru/or about 92% of conductive powder, and a binder and conductive powder, does not have about 5% and consists of about 8% thru/or about 30% of binder preferably about 40%. To the sum total weight of a binder, conductive powder, and a solvent, a solvent does not have about 10%, does not have preferably about 60% about 20%, does not have still more preferably about 50% about 20%, and is added about 30%. A binder does not have about 20% and preferably about 60% About 25% thru/or about 60% of novolak epoxy resin, About 20% cannot be found and preferably about 60% About 25% thru/or about 60% of curing agent, The catalyst of sufficient amount to show a catalysis in hardening of a novolak epoxy resin, desirable -- about 0.05 thru/or about 10 % of the weight -- further -- desirable -- about 0.5 thru/or about 3 % of the weight -- and -- arbitrary -- 0% of binder weight -- or it consists of about 5% thru/or about 20% of softening agent preferably about 30%. These amounts are the ratios to the total quantity of the binder in a constituent, and conductive powder. The weight per epoxide of this novolak epoxy resin is about 200 thru/or about 500.

[0031] The suitable novolak epoxy resin is marketed and contains the novolak epoxy resin which epihalohydrin, for example, epichlorohydrin, and novolak resin were made to react, and was preferably obtained under existence of basic catalysts, such as a sodium hydroxide. Novolak resin is the polycondensation product of either [ aldehydes, such as formaldehyde, and ] univalent, divalent or a polyhydric phenol. It permutes by dihydric phenol by one piece chosen from hydrogen, a bromine, and chlorine, or more than it, and one piece thru/or four carbon atoms, S, S-S, the alkylene (for example, methylene) that has SO, SO<sub>2</sub>, CO, or O, or the phenol which alkylidene (for example, isopropylidene) combined is included in an aromatic series ring.

[0032] A suitable novolak is guided from polyhydric phenols, such as the alkyl derivative of a phenol, cresol, alpha- and the beta-naphthol, o-, m- or p-chlorophenol, and a phenol, for example, o-methyl phenol, 3, 5-dimethylphenol, p-t-butylphenol, p-nonyl phenol, other univalent phenols and resorcinol, and a hydroquinone. Especially the polyhydric phenol that has the carbon atom of 2 thru/or six hydroxyl groups and 6 thru/or about 30 is useful, although it reacts with an epoxy resin and a line or crosslinked polymer resin is generated. The novolak guided from the polyhydric phenol For example, it has a substituent containing a halogen (fluoro, chloro, or BUROMO) or a hydrocarbon group. the oxygen containing the divalent hydrocarbon group in which an aromatic series ring contains the carbon atom of S, SO, and 2 or 10 or less SOs, and a hydrocarbon group, sulfur, and nitrogen -- for example The phenol which the radical chosen from OR'O, OR'OR'O, SR'S, SR'SR'S, OSiO, OSiOSiO, OCOR'COO, COOR'COO, SOR'SO, and SO<sub>2</sub> R'SO<sub>2</sub> (R' is a divalent hydrocarbon group) combined is contained.

[0033] In a suitable polyhydric phenol, 4 and 4'-dihydroxydiphenyl methyl methane, (Bisphenol A), 2, 4'-dihydroxydiphenyl methyl methane, - dihydroxydiphenyl diethyl methane, and 3 and 3'3, 4'-

dihydroxydiphenyl methylpropyl methane, 2, a - dihydroxy diphenylethyl phenylmethane, and 3 '4, 4'- dihydroxydiphenyl propyl phenylmethane, Although there is - dihydroxydiphenyl JITORIRU methane, and 4 and 4'-dihydroxydiphenyl buthylphenyl methane, 2, and 2 '4, 4'-dihydroxydiphenyl tolyl methyl methane etc., it does not restrict to these. 4 and 4'-isopropylidene diphenol (bisphenol A) is a desirable phenol. In suitable epoxidation novolak resin, for example, the diglycidyl ether of resorcinol, A catechol, a hydroquinone, a bisphenol, bisphenol A, Bisphenol K Tetrabromobisphenol A, phenolaldehyde novolak resin, Alkylation phenolaldehyde novolak resin, alkylation phenol-formaldehyde resin, Phenol hydroxy benzaldehyde resin, cresol hydroxy benzaldehyde resin, Dicyclopentadiene phenol resin, dicyclopentadiene permutation phenol resin, Bisphenol F, tetramethyl biphenol, tetramethyl tetrabromo biphenol, tetramethyl TORIBUROMO biphenol, tetra-chloro bisphenol A, and such mixture exist.

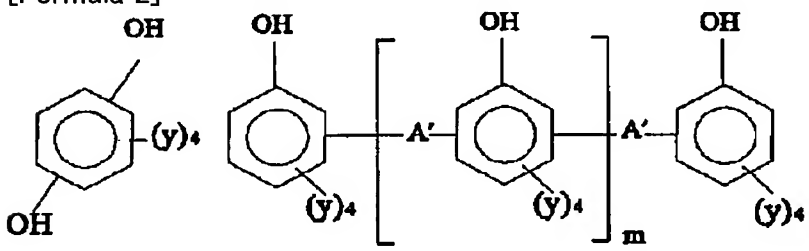
[0034] Moreover, the glycidyl ether of the compound which has an average of one or more aliphatic series hydroxyl groups per molecule, for example, aliphatic series diols, polyether diols, polyether tetra-ol, and such mixture are in suitable epoxidation novolak resin. moreover, the alkylene oxide addition product of the compound which has an average of one or more aromatic series hydroxyl groups per molecule — for example Dihydroxy phenols, biphenol, bisphenols, and halogenation bisphenols Alkylation bisphenols, tris phenols, phenolaldehyde novolak resin, Halogenation phenolaldehyde novolak resin, alkylation phenolaldehyde novolak resin, There is ethylene oxide of hydrocarbon phenol resin, hydrocarbon halogenation phenol resin, hydrocarbon alkylation phenol resin, or such mixture, propylene oxide, or a butylene oxide addition product.

[0035] The suitable novolak epoxy resin is marketed by the trade name of 8212 from Ciba-Geigy (Ciba-Geigy). 8212 resin is hardening novolak resin which uses tetrabromobisphenol A as a raw material and makes a methyl imidazole a catalyst. 8212 resin contains a methyl ethyl ketone as a solvent again. Bromine concentration is about 29%. The detailed chemical composition of 8212 is the secret of a company. About 230 thru/or 70% of about 400 solid content, and the last glass transition temperature of the weight per peroxide are about 165 thru/or about 175 degrees C. The novolak epoxy resin which has the same property in this way is also suitable. The epoxy cresol novolak resin of the trade name "ECN1280" marketed from Ciba-Geigy is also contained in 8212 resin. The epoxy equivalence put on the market from this Ciba-Geigy is suitable also for ECN1280 whose about 235 melting point is about 80 degrees C. By suitable resin, "ECN1299" which has a property similar to ECN1280 is marketed from Ciba-Geigy.

[0036] There is the conventional phenol novolak curing agent used for polyfunctional phenol resin, such as phenol novolak resin, cresol novolak resin and alkyl denaturation phenol resin, bisphenol A novolak resin, and tris (hydroxyphenyl) methane, among the curing agents suitable for "curing agent" epoxy novolak resin. However, a curing agent is not limited to these curing agents. Operation is not limited to use of a single curing agent, either, but may be used combining two or more kinds of curing agents. A desirable curing agent is tetrabromobisphenol A.

[0037] There is a compound which has an average of one or more phenolic hydroxyl groups per molecule in the curing agent containing the suitable aromatic series hydroxyl group used for this invention. For example, dihydroxy phenols, biphenol, bisphenols, halogenation bisphenols, alkylation bisphenols, tris phenols, phenolaldehyde novolak resin, alkylation phenolaldehyde novolak resin, phenol hydroxy benzaldehyde resin, alkylation phenol hydroxy benzaldehyde resin, hydrocarbon phenol resin, hydrocarbon halogenation phenol resin, hydrocarbon alkylation phenol resin, and such mixture are in such a suitable compound. There is a compound expressed with the following formula especially among the compounds containing a suitable aromatic series hydroxyl group.

[Formula 2]



Among a formula, A' each does not have 1 respectively and preferably about nine pieces 1 thru/or about four carbon atoms, Or the divalent hydrocarbon group which has -O-, -SO<sub>2</sub>-, or -CO-, The hydrocarbon group and Q' in which Q has 1 thru/or about ten carbon atoms A halogen, The alkyl group and Y which have 1 thru/or about four carbon atoms, respectively Or hydrogen, a bromine, chlorine or 1 thru/or the

hydrocarbon group that has about nine 1 thru/or about four carbon atoms preferably, and m — about 0.01 thru/or about 10 — desirable — 0.1 thru/or about 8 — they are about 0.5 thru/or about 6 value more preferably.

[0038] Vocabulary called a hydrocarbon group means radicals, such as all aliphatic series, alicyclic, aromatic series, aliphatic series of an aryl permutation, alicyclic, aliphatic series, or aromatic series of an alicyclic permutation. Saturation or partial saturation is sufficient as an aliphatic series radical. Similarly, the vocabulary of a hydrocarbon oxygen radical has oxygen association in between, and means the hydrocarbon group which carbon combined with this. A desirable curing agent is tetrabromobisphenol A.

[0039] In a "solvent" epoxy novolak constituent, a solvent is used so that it may become suitable viscosity for screen-stencil and coating. There are ketones, such as an acetone and a methyl ethyl ketone, in a suitable solvent. A methyl ethyl ketone is a desirable solvent.

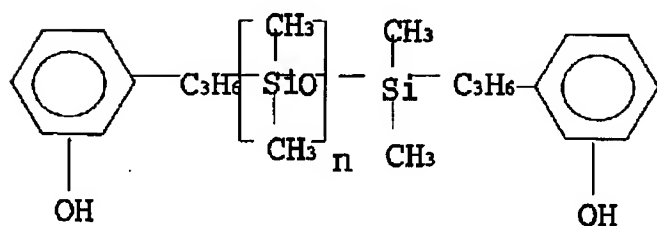
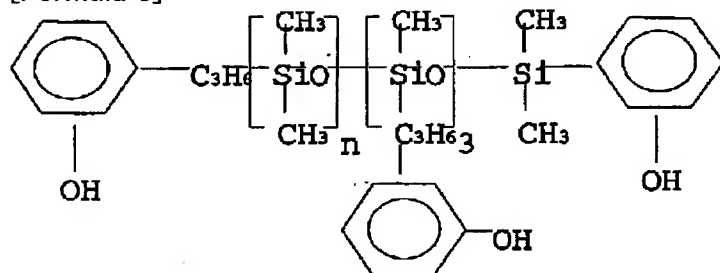
[0040] " — others — epoxy resin" — other epoxy resins can be added to this restoration constituent. There is diglycidyl ether of resorcinol, a catechol, a hydroquinone, biphenol, bisphenol A, Bisphenol K, and tetrabromobisphenol A in suitable resin. Suitable resin has diglycidyl ether of bisphenol A which is marketed by the trade name of Epon (Epon) 828 from ShellChemical (Shell Chemical) and about 185 thru/or whose about 195 viscosity epoxy equivalence is about 12000 centipoises.

[0041] "The arbitration component of an epoxy restoration constituent"

"Softening agent" Although it is arbitrary, a reactant modifier, i.e., a "softening agent", is added at an alicyclic epoxy constituent, and it is desirable to give flexibility and thermal shock resistance to the hardened alicyclic epoxy constituent. there are polyether diols, such as diols, such as fatty-acid anhydrides, such as fatty acids, the Pori azelaic-acid anhydride, and an anhydrous dodecenyl amber acid, and ethylene glycol, polyols, a polymer of ethylene glycol, a polyethylene glycol, and a polypropylene glycol, other hydroxyl groups, carboxyl epoxy, and (or) an ingredient of others which have anhydrous carboxyl functionality in the example of a suitable softening agent. There is a polypropylene glycol which has a trivalent or divalent carboxyl group, an anhydrous carboxyl group, a glycidyl group, and a hydroxyl group at the end, or a polybutylene glycol in other suitable softening agents.

[0042] It is arbitrary, and to an epoxy novolak restoration constituent, in order to give flexibility and crack-proof nature, a softening agent can be added. There is silicone resin which has a hydroxyl group at the end expressed with the following general formula in a suitable softening agent.

[Formula 3]



The inside n of a formula is the integer of 10 thru/or 300.

[0043] A carboxyl group, the hydroxyl group, the sulfhydryl group or the copolymer elastomer that uses as a principal component the butadiene which has glycidyl ether, and the partial saturation comonomer with polar ethylene are also suitable for the end as softening agents. the number average molecular weight of a softening agent — 500 thru/or 6000 — it is 1000 thru/or 2500 preferably. The epoxidation butadiene

prepolymer of about 1200 thru/or 1300 has the average molecular weight marketed by the trade name of Pori Bd605 in a suitable softening agent from the prepolymer which is marketed by the trade name of a tone (Tone) 0231 from Union Carbide (Union Carbide) and to which average molecular weight uses the poly caprolactone polyol of about 1200 as a principal component, and Elf Atochem North America (Elf Atochem North America Inc.).

[0044] "Surfactant" It is arbitrary, and a surfactant can be added to an epoxy constituent and mixing with thermally conductive powder and an epoxy resin can be made easy. When using a surface active agent, to the sum total weight a binder and after heat-conduction milling, about 0.5% cannot be found, about 3% about 1.2% cannot be found preferably, and it adds about 1.6%. Suitable surfactants are nonionic surfactants, such as the triton (Triton) X-100 of loam - and - Haas (Rohm and Haas Co.). There is a surfactant obtained at the reaction of octyl phenol or nonyl phenol, and ethylene oxide in a suitable nonionic surfactant.

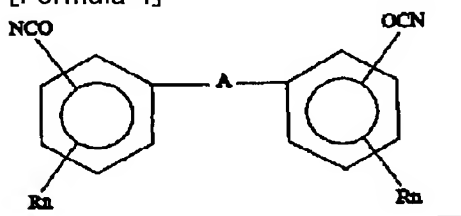
[0045] An epoxy constituent may be arbitrary and may contain ingredients, such as other hardening accelerators, and various kinds of plasticizers, an elastomer, a bulking agent, a pigment, a finishing agent.

[0046] It is arbitrary and vinyltrimetoxysilane, vinyltriethoxysilane, N(2-aminoethyl)3-aminopropyl methyl dimethoxysilane, 3-aminopropyl ethoxy silane, 3-glycidoxypropyltrimetoxysilane, 3-glycidoxypropylmethyldimethoxysilane, and such mixture are shown in the finishing agent added to an epoxy constituent. To the epoxy resin 100 section, the 1 thru/or 10 sections are desirable still more desirable, and the amounts of the finishing agent to be used are the 1 thru/or 5 sections. A finishing agent gives moisture resistance, and it uses it in order to improve an adhesive property.

[0047] To the total weight of a restoration constituent, a "cyanate restoration constituent" cyanate restoration constituent does not have about 5%, does not have preferably about 65% about 8% thru/or about 40% of binder and about 35%, and contains about 60% thru/or about 92% of conductive powder preferably about 95%. To sufficient amount, i.e., the total weight of a binder, to act as a curing catalyst of resin, a binder does not have about 0.05%, about 5%, still more preferably, to about 0.1% thru/or about 2% of catalyst, and the total weight of a binder, does not have about 95% and consists of about 98% thru/or about 99.9% of resin still more preferably about 99.95%. The resin in a cyanate ester restoration constituent may consist of a cyanate ester resin, and may contain other epoxy resins, for example, cycloaliphatic epoxy resin, novolak resin, the diglycidyl ether of bisphenol A, or such mixture.

[0048] A cyanate ester resin has two or more  $-O-C\equiv N$  radicals, and hardens them by annular trimerization. The monomer is more desirable although the polymer with which a monomer also contains oligomer is sufficient as this cyanate ester resin. A cyanate ester resin has the following radical.

[Formula 4]



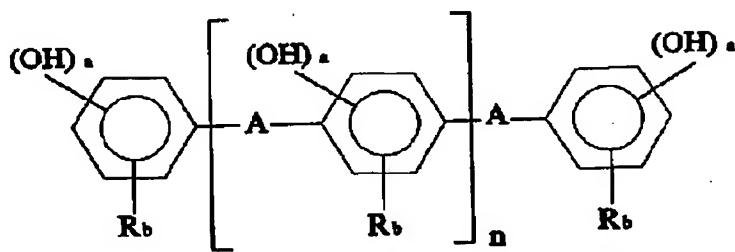
the inside of a formula, and A — single association or C (CH<sub>3</sub>) (H), and SO<sub>2</sub>, O, C (CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub> — OCH<sub>2</sub> and S — C (=O), OC (=O), S (=O), OP(=O) O, OP(=O) (=O) O, It is divalent alkylene groups, such as CH<sub>2</sub> and C (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, and the divalent alkylene group which has atoms of a different kind, such as O, S, and N, in a chain, R is an alkyl group which has hydrogen, a halogen or 1 thru/or nine carbon atoms, and n is the integer of 0 thru/or 4.

[0049] There is a polymer of two functionality, polyfunctional, and aromatic series cyanate ester in the cyanate ester for which were suitable.

[0050] The polyfunctional cyanate for which were suitable is made to generate by the approach of the polyhydric phenol which corresponds, for example, and the common knowledge to which halogenation cyanate is made to react under existence of tertiary amine, such as triethylamine. These approaches are indicated by U.S. Pat. No. 3553244, No. 3740348, and the No. 3755402 specification.

[0051] Although which can be used for it if a phenol is an aromatic compound which has one or more reactant hydroxyl groups, it is JI expressed with the following formula, or the Tripoli hydroxy compound preferably.

[Formula 5]

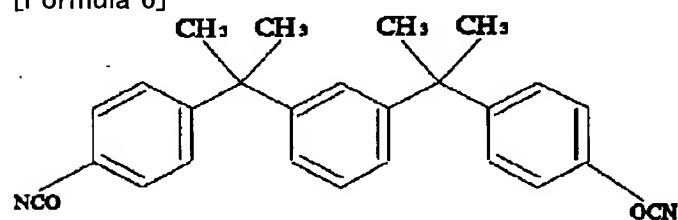


a and b are 0, 1, 2, or 3 among a formula, respectively, and at least one a is not 0. n 0 thru/or about 8, the alkyl by which each R [ 0 thru/or 3, and ] is not blocked preferably, Aryl, an aralkyl, a heteroatom, a heterocycle type, cull BONIRO oxy-\*\*- carboxy, The same ring type substituent, for example, hydrogen, and a carbon atom And one piece thru/or six alkyl groups, Carbon atoms are [ one piece thru/or six allyl groups, and the carbon atom of A, such as one piece thru/or six alkoxy groups, a halogen, maleimide, the propargyl ether, and glycidyl ether, ] the joint radicals of many \*\*, such as aromatic series, aliphatic series, alicyclic, a polycyclic type, and a heteroatom. There are -O-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -OCOO-, -S-, -C1-12-, dicyclopentadienyl, an aralkyl, aryl, alicyclic, and direct coupling in the example of A.

[0052] In other suitable cyanate ester resins, 1 and 3- or 1, 4-JISHIANATO benzene, 1, 3, 5-Tricia NATO benzene, 1, 3-, 1, 4-, 1, 6-, 1, 8-, 2, 6- or 2, 7-JISHIANATO naphthalene, 1 and 3, 6-Tricia NATO naphthalene, 4 and 4'-JISHIANATOBI phenyl, bis(4-cyanate phenyl) methane, A 2 and 2-bis(4-cyanate phenyl) propane, 2, and 2-bis(3, 5-dichloro-4-cyanate phenyl) propane, The bis(4-cyanate phenyl) ether, a bis(4-cyanate phenyl) thioether, A sulfuric-acid screw (4-cyanate phenyl), phosphorous acid tris (4-cyanate phenyl), Tris phosphite (4-cyanate phenyl), bis(3-chloro-4-cyanate phenyl) methane, The cyanate-ized bisphenol mold polycarbonate oligomer which was guided from the novolak and bisphenol mold polycarbonate oligomer which were guided from the novolak, and which were cyanate-ized, and such mixture exist.

[0053] The suitable aromatic series cyanate ester polymer which has an alicyclic bridge formation radical between aromatic series rings is marketed under the name of "Dow-Jones XU-71787 cyanate" from the Dow Chemical (Dow Chemical Company). Desirable polyfunctional cyanate ester has bisphenol A D JISHIANETO (4 and 4'-ethylidene bisphenol JISHIANETO) marketed by the trade name of AroCy-L10 from Ciba-Geigy (Ciba-Geigy), hexafluoro-bisphenol A JISHIANETO marketed by the trade name of AroCy-F40S from Ciba-Geigy (Ciba-Geigy), and bisphenol M JISHIANETO marketed by the trade name of RTX-366 from Ciba-Geigy (Ciba-Geigy). Bisphenol M JISHIANETO has the following structure.

[Formula 6]



[0054] By 2.6 thru/or 3.1, about 250 thru/or a 290-degree C homopolymer have glass transition temperature (Tg), and the following dielectric constant is marketed from Ciba-Geigy (Ciba-Geigy) by other suitable cyanate ester resins. Namely, REX-378, REX-379, AroCy B-10, B-30, B-40S, bisphenol A JISHIANETO marketed under the name of B-50, AroCy M-10, M-20, M-30, M-40S, tetramethyl bisphenol F JISHIANETO marketed under the name of M-50, AroCy They are F-40S and hexafluoro bisphenol A JISHIANETO marketed under the name of F-10. It is used about other resin of a restoration constituent, changing the polymerization degree of the above-mentioned resin. For example, a notation 10 shows that cyanate ester is a monomer, a notation 30 shows that cyanate resin is resin of a semisolid, notation 40S show that cyanate resin is a prepolymer solution, and a notation 50 shows that cyanate resin is non sintering (nonsintering) solid-state resin.

[0055] When using the prepolymer of JISHIANETO, conversion may usually be about 30% or less preferably about 40%. the case where a solvent is not used -- above-mentioned alicyclic resin, preferably, a cyanate ester resin must be a liquid so that it can apply. Moreover, as for a cyanate ester resin, it is desirable that the content of the cyanate ester resin of a trimer is 40% or less.

[0056] There is a salt of weak acid, such as Lewis acid, such as an aluminum chloride, a boron trifluoride, a ferric chloride, a titanium chloride, and a zinc chloride, sodium acetate, a sodium cyanide, sodium cyanate, a



potassium thiocyanate, sodium bicarbonate, and sodium borate, in the catalyst suitable for a cyanate ester resin. Desirable catalysts are metal chelates, such as acetylacetonate of metal carboxylate and cobalt, iron, zinc, and copper, octoate, or NAFUTENETO.

[0057] To a "solvent" cyanate restoration constituent, it is arbitrary, and a solvent can be added to it. There are ketones, such as an acetone and a methyl ethyl ketone, in a suitable solvent. To the weight of a binder and conductive powder, a solvent does not have 0, does not have about 15 [ about 40% ] preferably, and is added about 25%.

[0058] It is an approach desirable although injection equipment 100 is used for the approach "injection approach" radiation method filled up with opening and a through hole and Bahia are filled up into it with the restoration constituent which does not contain solvents, such as an alicyclic epoxy restoration constituent and a liquid cyanate restoration constituent.

[0059] Injection equipment 100 has the positive displacement pump 102 which has a piston 104 in a tube 106. It connects with an air supply 110, it connects with a piston 104, and the air cylinder 108 supplies power to a piston 104. A pump 102 has the tube 111 connected to the restoration chamber 112 and the restoration constituent container 114 again. The air supply 116 is also connected to the restoration constituent container 114. The tube 106 and the tube 111 are opened wide to the tube 118 which is in a chamber 112 in an assembly and a chip 120. A bore is usually about 0.2mm (0.008 inches), and the chip 120 has become a taper so that the closure of the chip may be carried out to opening. The restoration constituent from a container 114 is extruded by the chamber 112 from a tube 111, and a piston 106 extrudes the paste of a quantum from a tube 118 to opening 130 here.

[0060] Injection equipment 100 is attached on the X-Y table (not shown) of the computer control of the conventional design which reads the data of XY coordinate in which the location of opening is shown. The suitable above-mentioned injector is the name of a nova/ECD (Nova/ECD) to the model 800, or is marketed under the name of the model 18-12 from creative automation (Creative Automation). A restoration constituent is pressed fit in direct Bahia, without using a mask. A positive displacement pump 102 sends a restoration constituent into the impregnation chip 130 which contacts the edge of Bahia directly. The edge of a chip is a taper so that the closure of a chip and the opening may be carried out. This is required in order to remove air during restoration. a restoration constituent -- a pressure 1 [ about ] thru/or about 6 kgf/cm<sup>2</sup> (15 thru/or 90psi(s)) -- desirable -- about 3 kgf/cm<sup>2</sup> (40psi) and temperature 25 [ about ] -- or it is about 30 degrees C preferably, and about 40 degrees C is poured in through a chip. Under a substrate 122, a substrate 122 is contacted directly and the sheet 126 of the porosity which lets gas, such as a filter paper, pass is. Although this sheet passes air, the restoration constituent in the opening 132 of a substrate 122 does not pass through the front face of paper. A sheet 126 is supported by the template 128 which is in agreement with the configuration of opening 132 or a substrate 122, and, thereby, air is emitted from opening 132. By using a positive displacement pump, a restoration constituent is correctly measured so that it may fill up with opening correctly. Consequently, a uniform front face is obtained by the minimum machine processing.

[0061] Next, there is no about 130, there is no about 2 [ about 200-degree C ] in about 150 thru/or about 190 degrees C preferably, there is no about 2 [ about 4-hour ] preferably, it heats for about 3 hours and a restoration constituent is stiffened. Thickness is suitable for 0.25 thru/or a 6.3mm (0.01 thru/or 0.25 inches) wide range circuit panel, and can apply this opening filling-up method to a diameter 0.1 thru/or a 0.6mm (0.004 thru/or 0.025 inches) hole. Since this approach does not need to use a mask, the costs and time amount which manufacture of a mask, washing, positioning, and handling take become unnecessary. Since each opening which only a complement is poured in but is actually filled up with a restoration constituent is chosen, the futility of a restoration constituent becomes the minimum. Since unlike screen-stencil it fills up with opening completely certainly and fills up with Bahia or a through hole correctly, if this approach is used for this approach, the lump which needs removal will not remain.

[0062] A "sacrifice carrier" sacrifice carrier is the desirable approach of filling up a through hole and Bahia with the restoration constituent containing solvents, such as a novolak resin constituent and a cyanate constituent.

[0063] The sacrifice carrier 150 which coated with drawing 3 the restoration constituent 152 on the mask 154 placed on the substrate 156 which has opening 158 is shown. Usual [ which were determined with the die length of opening with which it should be filled up / the predetermined thickness and usual ] coat the sacrifice carrier 150 of the conventional ingredients, such as copper foil and polyimide, with 0.025 thru/or the 0.25mm (0.001 thru/or 0.01 inches) restoration constituent 152. There is the approach of common knowledge of screen-stencil, wire roll coating, and others among the suitable approaches of coating the sacrifice carrier 150 with the restoration constituent 152. On a carrier 150, a restoration constituent does

not have about 120 in oven, there is no 3 [ about 140-degree C ] in about 130 degrees C preferably, it heats for 4 minutes and imperfect hardening of it is carried out. Alignment of the mask 154 which made the hole of the configuration of the opening 158 with which it should be filled up is carried out to the front face of a substrate 156. A desirable mask is polyimide or copper foil. As a mask, the film which is marketed by the trade name of YUPIREKKUSU (Upilex) R from Ube Industries and which was manufactured from biphenyl tetracarboxylic dianhydride and p-phenylene diamine is suitable. Next, the side which carried out restoration constituent coating of the coated sacrifice carrier 150 is turned down, and it places on a mask 154, and puts in during a laminating press (not shown). The hole of the configuration of the request corresponding to opening with which it is filled up is prepared, and alignment of the mask 154 is carried out on the substrate 156. Next, with a laminating press, sufficient temperature and a sufficient pressure for a restoration constituent to flow are put, and a restoration constituent is extruded in opening 158 through a mask 154. the coated sacrifice carrier -- the inside of a laminating press -- an expected pressure, 7 [ for example, ], thru/or 25 kgf/cm<sup>2</sup> (100 thru/or 350psi(s)) -- desirable -- 10 kgf/cm<sup>2</sup> (150psi) and 140 thru/or about 200 degrees C -- desirable -- the temperature of about 185 degrees C -- 60 -- or it holds for 120 minutes preferably and a restoration constituent is stiffened for 190 minutes. The sacrifice carrier 150 and a mask 154 are removed by stripping from a substrate 156 by the hand etc. in a laminating cycle. The conventional mechanical means, such as polish, or a chemical means removes the restoration constituent which remained on the front face of a substrate 156. By this approach, it fills up a diameter with Bahia and a through hole (0.05 thru/or 0.6mm (0.002 thru/or 0.025 inches)).

[0064] Drawing 4 is filled up with opening with a sacrifice carrier, and the substrate after removing a sacrifice carrier is shown.

[0065] the metal if "exaggerated plating" Bahia or a through hole is filled up with and stiffened and there is need, after carrying out flattening by the conventional approaches, such as polish, -- exaggerated plating is preferably carried out with copper. When a radiation method is used for being filled up with Bahia or a through hole, there is no need for flattening and Bahia and the through hole with which it was filled up can usually be plated directly. Acid plating, electroless deposition, etc. can use the conventional seeding method and conventional plating. As an alternate method, when a restoration constituent contains metal particles, direct electroless deposition of the through hole or Bahia with which it was filled up can be carried out. In such direct plating, the metal particles in a restoration constituent function as a seed layer. The need for seed processing is lost with this plating. Although copper can be plated in any thickness, about 2.5 thru/or about 12.5 microns (100 thru/or 500 microinches), and a desirable result good in the case of about 5 thru/or about 7.5 microns (200 thru/or 300 microinches) are obtained for thickness. Plating time amount does not have about 5 minutes, and 10 thru/or about 60 minutes are preferably suitable for it for about 5 hours. In the case of about 0.75 thru/or about 3.25 microns (30 thru/or 130 microinches), the thickness of exaggerated plating can use electroless deposition baths, such as Shipley C3000 of Shipley (Shipley). When the thickness of exaggerated plating exceeds about 3.25 microns (130 microinches), after using the conventional "full build" electroless deposition baths, such as Shipley C3000, the acid coppering bath marketed from shirring (Schering), MAKUDAMIDO (MacDermid), Shipley (Shipley), etc. can be used.

[0066] Exaggerated plating can be performed in the various phases of substrate manufacture. For example, when performing restoration of a through hole and Bahia before a subtractive circuit formation process, for example, after making the conventional seed layers, such as palladium tin colloid, adhere to a substrate front face, the seed process of performing the conventional electrolysis or non-electrolytic copper plating, and subtractive etching of the conventional circuit is performed.

[0067] As an alternate method, when thin line subtractive circuit formation is required, a circuit line can be etched immediately after restoration of opening, and completion of flattening. In order to demarcate thin line structure in the thin copper foil which carried out the laminating, the conventional subtractive circuit formation can be used. The conventional non-electrolytic copper plating is performed after coating a card with a solder mask. Plating is not performed into the part covered with the solder mask, but only the edge of opening with which it was filled up, and the front face of the copper which others exposed are plated.

[0068] All the conventional additive circuits can also be formed on the substrate which has opening with which it was filled up. After etching the copper foil which carried out the laminating after filling up with and carrying out flattening of the opening from a front face and making the conventional seed layer adhere, pattern formation of the photoresist is carried out and non-electrolytic copper plating of a circuit line is performed in desired thickness.

[0069] When a very fine grid Bahia consistency is required as an alternate method (for example, when it is a pad-on pad INTAPOZA card or direct chip attachment structure), the following approach of plating only



the edge of opening with which it was filled up is used. After restoration of opening, and flattening, if needed, a substrate is etched and a surface metal is removed. Next, non-electrolytic copper plating is performed to a substrate, without performing seeding. Plating takes place only to the edge of opening with which it was filled up, and serves as seed or the catalyst of copper adhesion of the metal particles in the ingredient filled up with opening. Thus, plating is limited only to the edge of opening with which it was filled up correctly, and the structure of the bump of projecting copper is acquired. Next, a conventional INTAKONEKUTO metal, for example, nickel and gold, or tin, lead, etc. performs exaggerated plating by the bump of these copper, and a pad-on pad or a direct chip attachment site is obtained. By this approach, Bahia of under 0.25mm (0.01 inches) or an interconnect grid is obtained.

[0070] The front face on which a solder ball is put is obtained by exaggerated plating. A solder ball is placed on a through hole or Bahia by this, and packaging density increases.

[0071] The through hole or Bahia with which Examples 1 and 2 were filled up carries out exaggerated plating of the metal in a restoration constituent as a seed layer. Exaggerated plating of Examples 1, 2, and 5 is carried out to about 2.5 thru/or the thickness of about 7.5 microns (100 thru/or 300 microinches) by copper electroless deposition.

[0072] Although "example of resistance" this invention was described mainly about a conductive and non-conductive through hole and Bahia, a through hole and Bahia can be filled up with the restoration constituent of expected specific resistance, and resistance can also be formed in Bahia or a through hole. Resistance is the component of a circuit and has predetermined resistance. By using the through hole or Bahia which has resistance, between circuit plate [ which is occupied by the chip according to individual or resistance of a pin Inn Hall mold ] surface absentminded can be decreased. By this approach, an allowable error can be small, and can reduce cost as compared with the resistance which performed manufacture and assembly by other approaches, and the resistance by which the electrical order has been improved can also be obtained.

[0073] The restoration constituent of this invention can manufacture an epoxy restoration constituent and a cyanate restoration constituent in order to obtain a resistance restoration constituent. To the total weight of a restoration constituent, a typical resistance restoration constituent does not have about 25, about 95%, to about 35 thru/or about 95% of conductive powder, and the total weight of a restoration constituent, does not have about 5 and consists of about 5 thru/or about 65% of binder preferably about 75%.

[0074] The resistance which has other resistance can be manufactured using the resistance type of the following common knowledge.

It is a  $R = \rho L/A$  top type and is  $R =$  resistance ( $\Omega$ ).

Specific resistance of  $\rho =$  ingredient ( $\Omega\text{-cm}$ )

The die length of  $L =$  resistance = the thickness  $A =$  cross-section expected resistance of a circuit plate is acquired by changing the thickness of a circuit plate, the diameter of the hole with which it should be filled up, the specific resistance of a resistance restoration constituent, or such combination. The specific resistance of a resistance restoration constituent can be changed usually changing the ratio of the conductive powder in a restoration constituent in 0 thru/or 90% of range with carbon 0 thru/or 40% with copper, and adding matter, such as TaSi, NiCr, NiP(s), or such mixture, or by changing the dimension of a component particle, and a configuration or combining these. Furthermore, in order to acquire expected resistance, two kinds of different electrical resistance materials are also mixable. Resistance can be formed by filling up opening with a resistance restoration constituent by the radiation method, the sacrifice carrier, or the conventional approach.

[0075] After precise resistance is filled up with a hole and has a restoration constituent hardened, it can be formed before copper exaggerated plating using laser or the polish trimming method. By the trimming method, after measuring the resistance of the both ends of resistance electrically, it trims and inspects again. Although a laminating is carried out to the top face and inferior surface of tongue of a circuit plate, the copper foil which made the hole functions as a mask of laser or polish trimming and a superfluous resistance restoration constituent is removed from a hole when opening is filled up with a sacrifice carrier, it is not removed from others. As a result of this trimming, the die length of a register is shortened and resistance also decreases.

[0076] This register Inn Hall process can be used for making solder ball connection on the plated top face or inferior surface of tongue of an edge of resistance. Generally restoration of opening in a resistance restoration constituent is performed before plating of a through hole. Preferably, the resistance in a through hole uses the isolated end resistance required for an emitter coupled logic mold application for manufacturing in large quantities.

[0077] As compared with the conventional individual resistance assembly technique, even if the resistance formed into the through hole compares with others, the conventional flatness, and an embedding resistance technique, it has other advantages. [improvement / in an electrical order / reduction of cost, reduction of the area of a circuit plate front face, the improvement in dependability, and ] These advantages have reduction of a manufacturing cost, and reduction of the allowable error of resistance. The design of this resistance can be used also for the application of high-reliability desirable although the leakage test between adjoining networks is performed by filling up with a resistance restoration constituent a hole required after the leakage test of the through hole made newly. When carrying out as a final process, a pad can be formed on the edge which covered the edge of resistance with the epoxy ingredient in which conductive soldering is possible, or plated it, and resistance exposed. The exaggerated plating method indicated on these specifications also by the conventional approach may be used for such plating.

[0078] 3, the 4-epoxycyclohexylmethyl -3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate about 4.25 weight section which are marketed under the name of ERL-4221 from example (Example 1) Union Carbide (Union Carbide) of a restoration constituent, The hexahydrophthalic anhydride methyl about 4.31 weight section, the Tone0231 about 1.12 weight section marketed from Union Carbide, The 2-ethyl-4-methylimidazole about 0.326 weight section, Poly marketed from Elf Atochem North America (Elf Atochem North America Inc.) Bd-605 about 1.17 weight section, The particle diameter marketed from alkane powder - and - pigment (Alcan Powder and Pigments) blended the less than 10-micron copper powder about 100.86 weight section, and generated the alicyclic epoxy restoration constituent. Bahia in a card was filled up with this constituent using the radiation method. This constituent was stiffened at about 140 degrees C for about 1.5 hours. Next, exaggerated plating of Bahia with which it was filled up was carried out by the following exaggerated plating method. After a part of Bahia carried out seeding of the front face first in the non-electrolyzed booth of Shipley, it performed acid plating with the conventional method using the acid coppering bath of Shipley. Other parts performed non-electrolytic copper plating using Shipley C3000, after carrying out seeding of the front face with Pd/Sn colloid. In the card filled up with Bahia, in a solder ball connection technique, when 20 thru/or a 80-degree C ATC test were estimated as 2650 cycle lines, failure was not accepted. Furthermore, failure was not produced although the solder impact test was repeated 3 times. When other parts of Bahia were plated as a seed layer of electroless deposition using the copper in a restoration constituent, exaggerated plating of Bahia with which it was filled up by this exaggerated plating method was carried out appropriately.

[0079] (Example 2) 3, the 4-epoxycyclohexylmethyl -3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate about 4.32 weight section which are marketed under the name of ERL-4221 from Union Carbide (Union Carbide), The hexahydrophthalic anhydride about 4.16 weight section, the Tone0231 about 1.08 weight section marketed from Union Carbide, The benzyl dimethylamine about 0.052 weight section, Poly marketed from Elf Atochem North America (Elf Atochem North America Inc.) Bd-605 about 1.06 weight section, The particle diameter marketed from the Mets meta-large cull corporation (Metz Metallurgical Corporation) blended the less than 4-micron copper powder about 42.36 weight section, and generated the alicyclic epoxy restoration constituent. The plated through hole was filled up with this constituent using the radiation method. This constituent was stiffened at about 140 thru/or 150 degrees C for about 2 hours.

[0080] (Example 3) The 3 and 4-3-epoxycyclohexylmethyl -3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate about 4.4 weight section which are marketed under the name of ERL-4221 from Union Carbide (Union Carbide), The hexahydrophthalic anhydride methyl about 4.00 weight section, the Tone0231 about 1.15 weight section marketed from Union Carbide, The benzyl dimethylamine about 0.072 weight section, Poly marketed from Elf Atochem North America (Elf Atochem North America Inc.) Bd-605 about 1.20 weight section, The particle diameter marketed from alkane powder - and - pigment (Alcan Powder and Pigments) blended the less than 10-micron copper powder about 31.77 weight section, and generated the alicyclic epoxy restoration constituent. The plated through hole was filled up with this constituent using the radiation method, and was stiffened at about 140 thru/or 160 degrees C for about 1.5 hours.

[0081] (Example 4) The 3 and 4-3-epoxycyclohexylmethyl -3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate about 4.50 weight section which are marketed under the name of ERL-4221 from Union Carbide (Union Carbide), The hexahydrophthalic anhydride methyl about 4.34 weight section, the Tone0231 about 1.08 weight section marketed from Union Carbide, Are marketed from benzyl dimethylamine about 0.11 weight section and alkane powder - and - pigment (Alcan Powder and Pigments). Particle diameter blended the less than 10-micron copper powder about 45.36 weight section, and generated the alicyclic epoxy restoration constituent. It was used for being filled up with the through hole which plated this constituent with the radiation method. Next, this constituent was stiffened at about 140 thru/or 160 degrees C for about 2 hours.

[0082] (Example 5) Are marketed under the name of 8212 from Ciba-Geigy (Ciba-Geigy). The epoxy novolak 20.18 weight section containing methyl-ethyl-ketone about 30%, The copper powder about 55.4 weight section marketed from alkane powder - and - pigment (Alcan Powder and Pigments), A finishing agent, i.e., the silane coupling material Z-6040 about 0.18 weight section marketed from Dow Corning (Dow Corning), and the 2-ethyl-4-methylimidazole about 0.045 weight section are blended. The novolak epoxy restoration constituent was generated. In order to make it the viscosity suitable for coating about 28g (1 uncia) copper foil at the time of being filled up with Bahia with a sacrifice carrier, the methyl ethyl ketone of the about 10 weight section was added. The copper foil which set thickness of coating to 0.05mm (0.002 inches), 0.1mm (0.04 inches), and 0.16mm (0.0065 inches) was used. Various kinds of substrates, for example, thickness, 1mm (0.04 inches), 1.5mm (0.06 inches), At intervals of 2.5mm (0.1 inches) and various kinds of Bahia diameters (0.05mm (0.002 inches)), and 0.1 thru/or 0.3mm (0.004 thru/or 0.012 inches), The pattern 20cmx3.8cm (8x1.5 inches) (several 1000 of Bahia) FR-4 circuit plate was placed during the laminating press with the mask which carried out alignment to the pattern of the hole of a substrate. The coated side was turned to the mask of a polyamide and the sacrifice carrier was placed. Next, after putting the whole package on the bottom of a vacuum for 7 minutes, it heated. Peak temperature was made into 185 degrees C, and laminating pressure 10 kgf/cm<sup>2</sup> (150psi) was held for 2 hours. It was completely filled up with all Bahia of the thing of various kinds of substrates, the Bahia diameter, and coating thickness. After carrying out seeding of the front face for the panel which has Bahia with which it was filled up first, non-electrolytic copper plating was performed using Shipley C3000.

[0083] (Example 6) From Ciba-Geigy (Ciba-Geigy) to Arocy The copper powder about 43.5 weight section and the octanoic-acid zinc about 0.25 weight section which are marketed from bisphenol A D JISHIANETO about 7.6 weight section and alkane powder - and - pigment (Alcan Powder and Pigments) which are marketed under the name of L10 were blended, and the cyanate ester restoration constituent was generated. Bahia was filled up with this constituent using the radiation method, and was stiffened in nitrogen-gas-atmosphere mind at about 200 thru/or 220 degrees C for about 3 hours.

[0084] (Example 7) From Ciba-Geigy (Ciba-Geigy) to Arocy The copper powder about 43.5 weight section and the octanoic-acid zinc about 0.25 weight section which are marketed from the bisphenol A D JISHIANETO about 7.6 weight section marketed under the name of L10, the EPON828 about 2.5 weight section of ShellChemical (ShellChemical), alkane powder -, and - pigment (Alcan Powder and Pigments) were blended, and the cyanate ester restoration constituent was generated. Bahia was filled up with this constituent using the radiation method, and the constituent was stiffened at about 180 thru/or 190 degrees C for about 2 hours.

[0085] (Example 8) From Ciba-Geigy (Ciba-Geigy) to Arocy The copper powder about 44.5 weight section and the octanoic-acid zinc about 0.25 weight section which are marketed from the bisphenol A D JISHIANETO about 7.6 weight section marketed under the name of L10, the cresol novolak epoxy resin ECN-1280 about 3.5 weight section of Ciba-Geigy (Ciba-Geigy), alkane powder -, and - pigment (Alcan Powder and Pigments) were blended, and the cyanate ester restoration constituent was generated. Bahia was filled up with this constituent using the radiation method, and was stiffened at about 175 thru/or 195 degrees C for about 2 hours.

[0086] (Example 9) From Ciba-Geigy (Ciba-Geigy) to Arocy The copper powder about 43.5 weight section and the octanoic-acid zinc about 0.25 weight section which are marketed from bisphenol A D JISHIANETO about 7.6 weight section [ which is marketed under the name of L10 ], dinonylphenyl cyanate about 2.5 weight section, and alkane powder - and - pigment (Alcan Powder and Pigments) were blended, and the cyanate ester restoration constituent was generated. Bahia was filled up with this constituent using the radiation method, and the constituent was stiffened at about 160 thru/or 190 degrees C for about 2 hours.

[0087] (Example 10) The copper powder about 45.3 weight section marketed from bisphenol M JISHIANETO about 8.5 weight section [ which is marketed under the name of RTX-366 from Ciba-Geigy (Ciba-Geigy) ], bisphenol A D JISHIANETO about 1.5 weight section, and alkane powder - and - pigment (Alcan Powder and Pigments), the octanoic-acid zinc about 0.2 weight section, and the methyl-ethyl-ketone about 20 weight section were blended, and the cyanate ester restoration constituent was generated. The copper foil of about 28g (1 uncia) sacrifice carrier was coated with this constituent, it was air-dried, in about 140-degree C oven, for 3 thru/or 4 minutes, the bridge was made to construct over imperfection and the same evaluation as Example 5 was performed.

[0088] (Example 11) From Ciba-Geigy (Ciba-Geigy) to Arocy The copper powder about 45.5 weight section marketed from the bisphenol A D JISHIANETO about 8.2 weight section marketed under the name of L10, the EPON828 about 2.5 weight section of ShellChemical (ShellChemical), alkane powder -, and - pigment (Alcan Powder and Pigments), the octanoic-acid zinc about 0.25 weight section, and the methyl-ethyl-

ketone about 30 weight section were blended, and the cyanate ester restoration constituent was generated. The copper foil of about 28g (1 uncia) sacrifice carrier was coated with this constituent, it was air-dried, in about 140-degree C oven, 3 thru/or B stage during 4 minutes were stiffened, and the same evaluation as Example 5 was performed. As for Bahia, it filled up with various kinds of substrate, all Bahia diameters, and all coating thickness completely.

[0089] (Example 12) Are marketed under the name of 8212 from Ciba-Geigy (Ciba-Geigy). The epoxy cresol novolak resin 30.6 weight section containing methyl-ethyl-ketone about 30%, The copper powder about 63.6 weight section marketed from alkane powder - and - pigment (Alcan Powder and Pigments), The silane coupling material Z-6040 about 0.22 weight section marketed from Dow Corning (Dow Corning), The 2-ethyl-4-methylimidazole about 0.03 weight section and the carbon black marketed from the Cabot corporation (Cabot Corporation), Vulcan P about 20.5 weight section was blended, and the novolak epoxy restoration constituent was generated. In order to make it the viscosity suitable for coating about 28g (1 uncia) copper foil at the time of being filled up with Bahia with a sacrifice carrier, the methyl ethyl ketone of the about 10 weight section was added. The proper electric resistance of an epoxy constituent was 0.05 ohm-cm. The copper foil which set thickness of coating to 0.05mm (0.002 inches) and 0.075mm (0.003 inches) was created.

[0090] Thickness placed the substrate of 1.5mm (0.06 inches), the Bahia diameter of 0.35mm which has not been plated, and the pattern 20cmx3.8cm (8x1.5 inches) (several 1000 of Bahia) FR-4 circuit plate during the laminating press with the mask which carried out alignment to the pattern of the hole of a substrate. The coated side was turned to the mask of a polyamide and the sacrifice carrier was placed. Next, after putting the whole package on the bottom of a vacuum for 7 minutes, it heated. Peak temperature was made into 185 degrees C, and laminating pressure 10 kgf/cm<sup>2</sup> (150psi) was held for 2 hours. It was completely filled up with all Bahia of the thing of various kinds of substrates, the Bahia diameter, and coating thickness. Next, the hole was made in the circuit plate, seeding was carried out with the colloid of palladium tin, acid coppering was performed with the conventional method, the circuit was formed, and it covered with the copper which plated each edge of resistance. The average resistance of the resistance in a hole was 50ohms.

[0091] (Example 13) Are marketed under the name of 8212 from Ciba-Geigy (Ciba-Geigy). The epoxy cresol novolak 20.6 weight section containing methyl-ethyl-ketone about 30%, The carbon powder black PARUZU (Black Pearls) 2000 about 37.5 weight section of the Cabot corporation (Cabot Corporation), The silane coupling material Z-6040 about 0.2 weight section and the 2-ethyl-4-methylimidazole about 0.045 weight section which are marketed from Dow Corning (Dow Corning) were blended, and the novolak epoxy restoration constituent was generated. In order to make it the viscosity suitable for coating about 28g (1 uncia) copper foil at the time of being filled up with Bahia with a sacrifice carrier, the methyl ethyl ketone of the about 10 weight section was added. The copper foil which set thickness of coating to about 0.05mm (0.002 inches) and 0.075mm (0.003 inches) was created. The laminating of these copper foil was carried out to FR4 circuit plate like Example 12.

[0092] (Example 14) 3, the 4-epoxycyclohexylmethyl -3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate about 4.4 weight section which are marketed under the name of ERL-4221 from Union Carbide (Union Carbide), The hexahydrophthalic anhydride methyl about 4.0 weight section, the Tone0231 about 1.11 weight section marketed from Union Carbide (Union Carbide), The 2-ethyl-4-methylimidazole about 0.296 weight section, softening agent Poly marketed from Elf Atochem North America (Elf Atochem North America Inc.) Bd-605 about 0.9 weight section, Are marketed from alkane powder - and - pigment (Alcan Powder and Pigments). The carbon black by which particle diameter is marketed from less than 10-micron the copper powder about 43.86 weight section and the Cabot corporation (Cabot Corporation), Vulcan XC72 about 11 weight section was blended, and the alicyclic epoxy restoration constituent was generated. The above-mentioned ingredient was blended using the low shear mixer, performed gas drainage by the vacuum desiccator, and placed it into the freezer for the trial. Next, the radiation method was used and filled up with this constituent, and Bahia was stiffened at about 140 degrees C for about 2 hours.

[0093] (Example 15) From Ciba-Geigy (Ciba-Geigy) to Arocy The bisphenol A D JISHIANETO about 6 weight section marketed under the name of L10, The EPON828 about 4.5 weight section of ShellChemical (Shell Chemical), The copper powder about 30.5 weight section marketed from alkane powder - and - pigment (Alcan Powder and Pigments), Carbon black, Vulcan which are marketed from the Cabot corporation (Cabot Corporation) P about 6 weight section and the octanoic-acid zinc about 0.10 weight section were blended, and the cyanate ester restoration constituent was generated. Bahia was filled up with this constituent using the radiation method, and was stiffened at about 180 degrees C for about 1.5 hours.

[0094] (Example 16) The bisphenol M JISHIANETO about 6 weight section marketed under the name of RTX-366 from Ciba-Geigy (Ciba-Geigy), From Ciba-Geigy (Ciba-Geigy) to Arocy The bisphenol A D JISHIANETO about 6 weight section marketed under the name of L10, The copper powder about 4.3 weight section marketed from alkane powder - and - pigment (Alcan Powder and Pigments), Carbon black, Vulcan which are marketed from the Cabot corporation (Cabot Corporation) XC72 about 9 weight section and the octanoic-acid zinc about 0.15 weight section were blended, and the cyanate ester restoration constituent was generated. Bahia was filled up with this constituent using the radiation method, and was stiffened at about 185 degrees C for about 2 hours.

[0095] The whole of the above-mentioned example 2 thru/or 16 was completely filled up with Bahia.

[0096] Although this invention is described mainly about attachment of a solder ball connection module, the conventional surface attachment component or direct chip attachment C-4 solder joint is applicable to other surface equipments.

[0097] As a conclusion, the following matters are indicated about the configuration of this invention.

[0098] (1) It is the restoration constituent filled up with Bahia of a circuit carrier, and a through hole. a. About 5 thru/or about 65% of the weight of the i. abbreviation 25 thru/or about 100% of the weight of cycloaliphatic epoxy resin, a novolak epoxy resin, a cyanate ester resin, and resin chosen from the group who consists of such mixture, When resin is cycloaliphatic epoxy resin, ii.0 thru/or about 75% of the weight About 25 thru/or about 75% of the weight of a curing agent, the catalyst of sufficient amount to promote hardening of the iii. above-mentioned resin -- since -- with the becoming binder b. Restoration constituent which there is no opening substantially and is characterized by contraction being less than about 0.8% when Bahia and a through hole are made to fill up with and harden the above-mentioned restoration constituent including about 35 thru/or about 95% of the weight of conductive powder.

(2) The restoration constituent of the above-mentioned (1) publication which the above-mentioned resin is cycloaliphatic epoxy resin whose molecular weight is about 200 thru/or 800, and the above-mentioned curing agent is an anhydride curing agent, and is characterized by the above-mentioned conductive powder consisting of a metal powder.

(3) The restoration constituent of the above-mentioned (2) publication which the above-mentioned cycloaliphatic epoxy resin is 7-oxabicyclo (4.10) heptane-3-carboxylic-acid 7-oxabicyclo (4.1) hept-3-ylmethyl ester, the above-mentioned catalyst is a tertiary amine or an imidazole, and an anhydride curing agent is a hexahydrophthalic anhydride or a methyl hexahydrophthalic anhydride, and is characterized by conductive powder consisting of a metal powder.

(4) the above -- resin -- epoxide -- per -- weight -- about -- 200 -- or -- about -- 500 -- epoxy - novolak resin -- it is -- further -- about -- ten -- or -- about -- 60 -- % -- an organic solvent -- containing -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- the above -- (-- one --) -- a publication -- restoration -- a constituent .

(5) The restoration constituent of the above-mentioned (4) publication characterized by for the above-mentioned epoxy novolak resin being [ for the above-mentioned curing agent ] weight per epoxy equivalent 230 [ about ] thru/or a thing with about 400 melting point of about 80 degrees C including tetrabromobisphenol A including a methyl ethyl ketone for the above-mentioned organic solvent, and the above-mentioned conductive powder being carbon.

(6) The restoration constituent of the above-mentioned (4) publication characterized by for the above-mentioned epoxy novolak resin being [ for the above-mentioned curing agent ] weight per epoxy equivalent 230 [ about ] thru/or a thing with about 400 melting point of about 80 degrees C including tetrabromobisphenol A including a methyl ethyl ketone for the above-mentioned organic solvent, and the above-mentioned conductive powder being a metal.

(7) The restoration constituent of the above-mentioned (6) publication characterized by the above-mentioned conductive powder containing copper.

(8) The restoration constituent of the above-mentioned (1) publication characterized by the above-mentioned resin being a cyanate ester resin.

(9) The restoration constituent of the above-mentioned (8) publication with which the above-mentioned cyanate ester resin is characterized by the above-mentioned catalyst being octanoic-acid zinc or octanoic-acid manganese including 4 and 4'-ethylidene bisphenol JISHIANETO.

(10) The restoration constituent of the above-mentioned (8) publication with which the above-mentioned cyanate ester resin is characterized by the above-mentioned catalyst containing octanoic-acid zinc including bisphenol M JISHIANETO.

(11) The restoration constituent of the above-mentioned (8) publication with which the above-mentioned cyanate ester resin is characterized by the above-mentioned catalyst being octanoic-acid zinc including



bisphenol M JISHIANETO and 4, and 4'-ethylidene bisphenol JISHIANETO.

(12) The restoration constituent of the above-mentioned (8) publication with which the above-mentioned cyanate ester resin is characterized by the above-mentioned catalyst containing octanoic-acid zinc including the diglycidyl ether of 4 and 4'-ethylidene bisphenol JISHIANETO and bisphenol A.

(13) The restoration constituent of the above-mentioned (8) publication with which the above-mentioned cyanate ester resin is characterized by the above-mentioned catalyst containing octanoic-acid zinc including 4 and 4'-ethylidene bisphenol JISHIANETO and dinonylphenyl cyanate.

(14) the above -- a cyanate ester resin -- four -- four -- ' - ethylidene -- a bisphenol -- JISHIANETO -- and -- weight per epoxy equivalent -- about -- 230 -- or -- about -- 400 -- the melting point -- about -- 80 -- degree C -- it is -- epoxy - cresol - novolak resin -- containing -- a catalyst -- an octanoic acid -- zinc -- containing -- things -- the description -- \*\* -- carrying out -- the above -- ( -- eight -- ) -- a publication -- restoration -- a constituent .

(15) the approach filled up with openings, such as Bahia in a substrate, or a through hole, -- it is -- a. -- an approach including the process which prepares the substrate which has at least one opening with which it should be filled up, prepares the injection equipment for injecting a restoration constituent to opening including b. restoration constituent, and injects c. restoration constituent to opening.

(16) The approach of the above-mentioned (15) publication which the above-mentioned restoration constituent contains the metal, and is characterized by using this metal as a seed layer in order to carry out the exaggerated plate of the opening with which it was filled up further.

(17) It is the approach of supplying a hardenability restoration constituent to openings, such as Bahia in a substrate, or a through hole. a. Prepare the substrate which has at least one opening with which it should be filled up, and b. restoration constituent is prepared. c. Prepare the carrier of a restoration constituent and the above-mentioned carrier is coated with d. restoration constituent. e. The mask which has at least one opening by which alignment was carried out to opening of the above-mentioned substrate is placed on the front face of the above-mentioned substrate. f. Approach including the process which the above-mentioned carrier which coated the above-mentioned restoration constituent is placed [ process ] on the substrate which placed the above-mentioned mask, and the sufficient heat and sufficient pressure for the g. above-mentioned carrier are put [ process ], and makes the above-mentioned restoration constituent flow into the above-mentioned opening.

(18) The approach of the above-mentioned (17) publication which the above-mentioned restoration constituent contains the metal, and is characterized by using this metal as a seed layer in order to carry out the exaggerated plate of the opening with which it was filled up further.

(19) the approach of forming resistance into a circuit carrier -- it is -- a. -- an approach including the process which prepares the circuit carrier which has at least one opening, fills up b. opening with a resistance restoration constituent, prepares the resistance which the edge exposed, measures the resistance of c. resistance, trims d. resistance, and acquires expected resistance.

(20) The approach of the above-mentioned (19) publication which the above-mentioned restoration constituent contains the metal, and is characterized by using this metal as a seed layer in order to carry out the exaggerated plate of the opening with which it was filled up further.

(21) the approach of forming the resistance which has predetermined resistance into a circuit carrier -- it is -- a. -- the specific resistance value of the ingredient which needs at least one dimension or the volume to prepare the circuit carrier which has known opening and acquire predetermined resistance by the formula of b. following -- calculating --  $R = \rho L / A$   $R =$  resistance ( $\omega$ )

Specific resistance of  $\rho =$  ingredient (ohm-cm)

The die length of  $L =$  resistance = an approach including the process which generates the restoration constituent of the specific resistance value of the ingredient calculated at the thickness  $A =$  cross-section c. process b of a circuit plate, and fills up the d. above-mentioned opening with the above-mentioned resistance restoration constituent.

(22) Prepare the 1st circuit carrier which has at least one opening. the approach of connecting between two circuit carriers -- it is -- a. -- b. The 2nd circuit carrier which has at least one solder ball is prepared on a front face. c. Approach including the process which prepares a restoration constituent, fills up the d. above-mentioned opening with the above-mentioned restoration constituent, carries out the exaggerated plate of the metal to at least 1 edge of opening which carried out the e. above-mentioned restoration, forms a pad, and connects the f. above-mentioned solder ball to the above-mentioned pad.

(23) a. -- the circuit carrier which forms the 1st circuit carrier which has opening filled up with at least one restoration constituent, and consists of a solder ball prepared in the top face of the metal pad prepared in the top face of opening of which b. restoration was done, and c. pad.

(24) The circuit carrier of the above-mentioned (23) publication characterized by being the through hole which the above-mentioned opening plated, or plated Bahia.

(25) The circuit carrier of the above-mentioned (23) publication characterized by being the through hole which the above-mentioned opening does not plate, or Bahia which is not plated.

(26) The circuit carrier of the above-mentioned (23) publication characterized by having the 2nd circuit carrier further on the above-mentioned solder ball.

[0099]

[Effect of the Invention] Using the Bahia restoration constituent of this invention, solder ball connection could be directly made to Bahia and a through hole by being filled up with Bahia of a circuit plate, and a through hole, thereby, reduction of the area of a circuit plate front face, compaction of signal-line die length, and improvement in wiring nature were attained, and the soldered joint with high dependability was performed.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

## [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view which filled up with the epoxy constituent of this invention and covered the edge with the copper layer and in which showing the plated through hole. However, a scale is not as the actual thing. The solder ball is placed on the copper layer.

[Drawing 2] It is the schematic drawing of the displacement-type pump system used for the injection approach of this invention.

[Drawing 3] It is the sectional view which applied the sacrifice carrier which coated the restoration constituent to the substrate. However, a scale is not as the actual thing.

[Drawing 4] It is the sectional view showing the substrate which has opening with which it was filled up with the sacrifice carrier. However, a scale is not as the actual thing.

## [Description of Notations]

12 Substrate

14 Through Hole

16 Restoration Constituent

18 Pad

20 Solder

22 Solder Ball

24 Solder

26 Chip Carrier

100 Injection Equipment

102 Pump

104 Piston

108 Air Cylinder

112 Chamber

114 Container

120 Chip

122 Substrate

126 Sheet

128 Template

130 Impregnation Chip

132 Opening

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

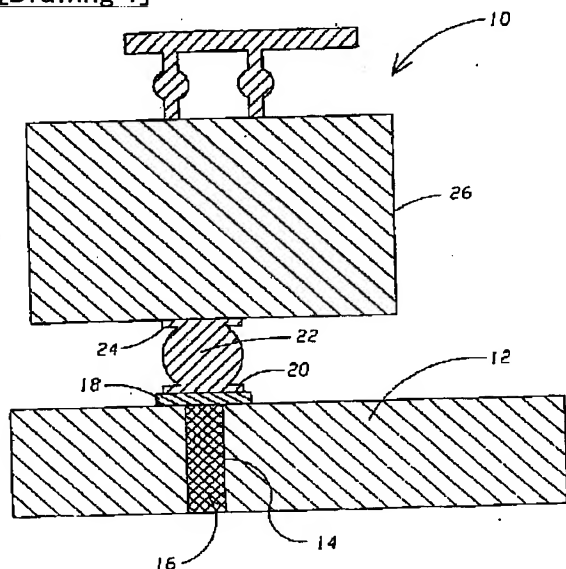
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

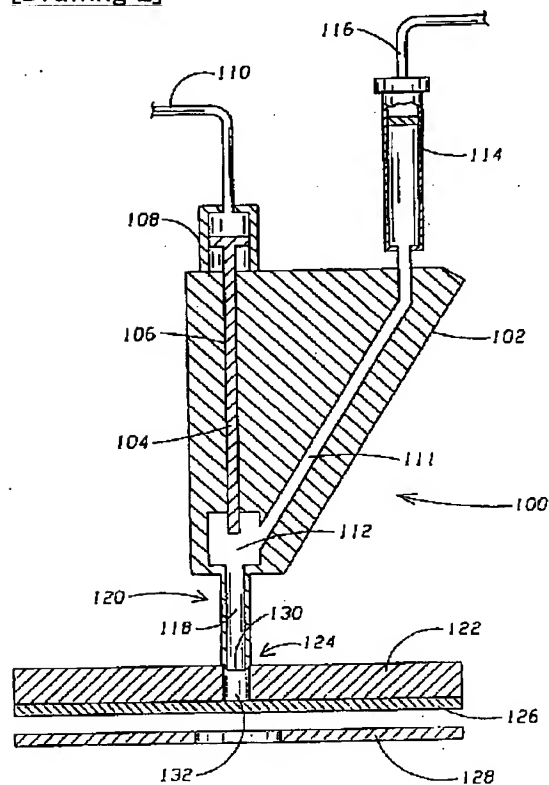
3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

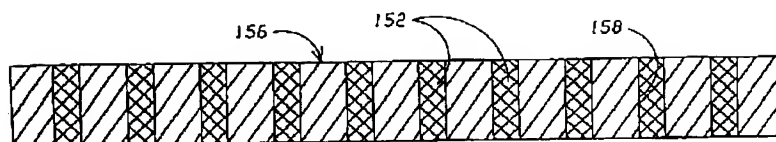
[Drawing 1]



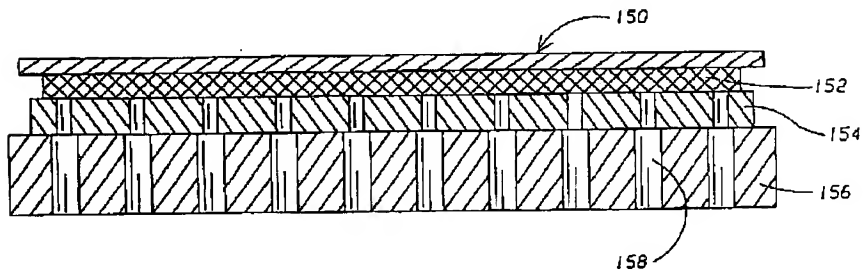
[Drawing 2]



[Drawing 4]



[Drawing 3]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-188391

(43)公開日 平成7年(1995)7月25日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	N J J			
73/00	N T B			
C 0 8 L 63/00	N K U			
C 0 9 D 163/00	P H Z			
	P J P			

審査請求 有 請求項の数26 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-231249	(71)出願人	390009531 インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレイション INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州 アーモンク (番地なし)
(22)出願日	平成6年(1994)9月27日	(72)発明者	ロイ・リン・アルリット アメリカ合衆国78627 テキサス州ジョージタウン ビー・オー・ボックス381
(31)優先権主張番号	1 5 4 3 4 1	(74)代理人	弁理士 合田 潔 (外2名)
(32)優先日	1993年11月17日		
(33)優先権主張国	米国 (US)		

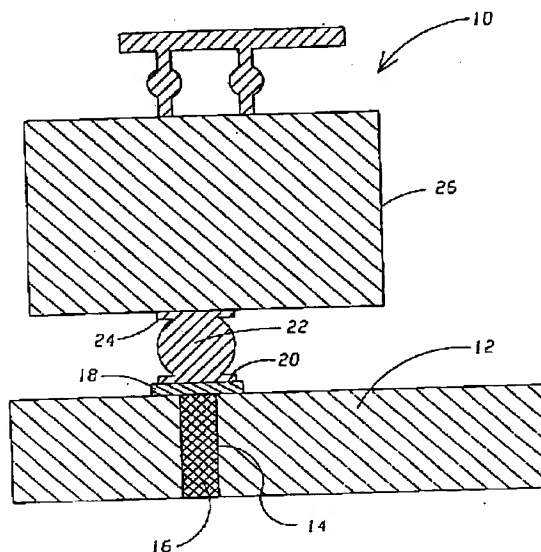
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 バイア充填組成物およびその充填方法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、回路板の貫通穴またはバイアを充填することにより、はんだが貫通穴またはバイアに引き込まれることなく、直接はんだ接続を可能にすることにある。

【構成】 充填組成物はエポキシまたはシアネート組成物からなる。充填組成物を硬化させ、オーバープレーティングすると、相互接続のためのはんだ接続を支持し、平坦ではんだ付け可能な表面を形成する。実施例によっては、硬化した充填組成物が導電性であるという利点を有する。本発明はまた、このような充填組成物により貫通穴を充填するいくつかの新規の方法、および貫通穴およびバイア内に形成する抵抗にも関するものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】回路キャリアのバイアおよび貫通穴を充填する充填組成物であって、

- a. 約5ないし約65重量%の、
- i. 約25ないし約100重量%の、脂環式エポキシ樹脂、ノボラック・エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、およびこれらの混合物からなるグループから選択した樹脂と、
- ii. 0ないし約75重量%、樹脂が脂環式エポキシ樹脂である場合には約25ないし約75重量%の硬化剤と、
- iii. 上記樹脂の硬化を促進させるのに十分な量の触媒と、

からなるバインダと、

b. 約35ないし約95重量%の導電性粉末と、

を含む、

上記充填組成物をバイアおよび貫通穴に充填し、硬化させた場合、実質的に空隙がなく、収縮が約0.8%未満であることを特徴とする充填組成物。

【請求項2】上記樹脂が、分子量が約200ないし800である脂環式エポキシ樹脂であり、上記硬化剤が無水物硬化剤であり、上記導電性粉末が金属粉からなることを特徴とする、請求項1記載の充填組成物。

【請求項3】上記脂環式エポキシ樹脂が7-オキサビシクロ(4.10)ヘプタン-3-カルボン酸7-オキサビシクロ(4.1)ヘプト-3-イルメチルエステルであり、上記触媒が第三アミンまたはイミダゾールであり、無水物硬化剤がヘキサヒドロフタル酸無水物またはメチルヘキサヒドロフタル酸無水物であり、導電性粉末が金属粉からなることを特徴とする、請求項2記載の充填組成物。

【請求項4】上記樹脂が、エポキシ当量あたりの重量が約200ないし約500のエポキシ・ノボラック樹脂であり、さらに約10ないし約60%の有機溶剤を含有することを特徴とする、請求項1記載の充填組成物。

【請求項5】上記有機溶剤がメチルエチルケトンを含み、上記硬化剤がテトラブロモビスフェノールAを含み、上記エポキシ・ノボラック樹脂がエポキシ当量約230ないし約400、融点約80℃のものであり、上記導電性粉末がカーボンであることを特徴とする、請求項4記載の充填組成物。

【請求項6】上記有機溶剤がメチルエチルケトンを含み、上記硬化剤がテトラブロモビスフェノールAを含み、上記エポキシ・ノボラック樹脂がエポキシ当量約230ないし約400、融点約80℃のものであり、上記導電性粉末が金属であることを特徴とする、請求項4記載の充填組成物。

【請求項7】上記導電性粉末が銅を含むことを特徴とする、請求項6記載の充填組成物。

【請求項8】上記樹脂がシアネートエステル樹脂であることを特徴とする、請求項1記載の充填組成物。

【請求項9】上記シアネートエステル樹脂が4, 4'-エチリデンビスフェノールジシアネートを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛またはオクタン酸マンガンであることを特徴とする、請求項8記載の充填組成物。

【請求項10】上記シアネートエステル樹脂がビスフェノールMジシアネートを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛を含むことを特徴とする、請求項8記載の充填組成物。

【請求項11】上記シアネートエステル樹脂がビスフェノールMジシアネートおよび4, 4'-エチリデンビスフェノールジシアネートを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛であることを特徴とする、請求項8記載の充填組成物。

【請求項12】上記シアネートエステル樹脂が4, 4'-エチリデンビスフェノールジシアネートおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテルを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛を含むことを特徴とする、請求項8記載の充填組成物。

【請求項13】上記シアネートエステル樹脂が4, 4'-エチリデンビスフェノールジシアネートおよびジノニルフェニルシアネートを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛を含むことを特徴とする、請求項8記載の充填組成物。

【請求項14】上記シアネートエステル樹脂が4, 4'-エチリデンビスフェノールジシアネートおよびエポキシ当量約230ないし約400、融点約80℃であるエポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂を含み、触媒がオクタン酸亜鉛を含むことを特徴とする、請求項8記載の充填組成物。

【請求項15】基板中のバイアまたは貫通穴などの開口を充填する方法であって、

- a. 少なくとも1個の充填すべき開口を有する基板を用意し、
- b. 充填組成物を含み、充填組成物を開口に射出するための射出装置を用意し、
- c. 充填組成物を開口に射出する工程を含む方法。

【請求項16】上記充填組成物が金属を含んでおり、さらに充填した開口をオーバープレートするために、該金属をシード層として使用することを特徴とする、請求項15記載の方法。

【請求項17】基板中のバイアまたは貫通穴などの開口に硬化性充填組成物を供給する方法であって、

- a. 少なくとも1個の充填すべき開口を有する基板を用意し、
- b. 充填組成物を用意し、
- c. 充填組成物のキャリアを用意し、
- d. 充填組成物を上記キャリアにコーティングし、
- e. 上記基板の開口と位置合わせされた少なくとも1個の開口を有するマスクを上記基板の表面上に置き、
- f. 上記マスクを置いた基板上に上記充填組成物をコー

ティングした上記キャリアを置き、

g. 上記キャリアに十分な熱と圧力をかけて上記充填組成物を上記開口中に流入させる工程を含む方法。

【請求項 18】上記充填組成物が金属を含んでおり、さらに充填した開口をオーバープレートするために、該金属をシード層として使用することを特徴とする、請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】回路キャリア中に抵抗を形成する方法であって、

a. 少なくとも 1 個の開口を有する回路キャリアを用意し、

b. 開口に抵抗充填組成物を充填して、端部が露出した抵抗を設け、

c. 抵抗の抵抗値を測定し、

d. 抵抗をトリミングして所期の抵抗値を得る工程を含む方法。

【請求項 20】上記充填組成物が金属を含んでおり、さらに充填した開口をオーバープレートするために、該金属をシード層として使用することを特徴とする、請求項 19 記載の方法。

【請求項 21】回路キャリア中に所定の抵抗値を有する抵抗を形成する方法であって、

a. 少なくとも 1 つの、寸法または体積が既知の開口を有する回路キャリアを用意し、

b. 下記の式により、所定の抵抗値を得るのに必要な材料の固有抵抗値を計算し

$$R = \rho L / A$$

R = 抵抗値 (Ω)

$\rho$  = 材料の固有抵抗 (Ω・cm)

L = 抵抗の長さ = 回路板の厚さ

A = 断面積

c. 工程 b で計算した材料の固有抵抗値の充填組成物を生成し、

d. 上記開口を上記抵抗充填組成物で充填する工程を含む方法。

【請求項 22】2 つの回路キャリア間を接続する方法であって、

a. 少なくとも 1 つの開口を有する第 1 の回路キャリアを用意し、

b. 表面上に少なくとも 1 つの溶ダ・ボールを有する第 2 の回路キャリアを用意し、

c. 充填組成物を用意し、

d. 上記開口に上記充填組成物を充填し、

e. 上記充填した開口の少なくとも 1 端に金属をオーバープレートしてパッドを形成し、

f. 上記溶ダ・ボールを上記パッドに接続する工程を含む方法。

【請求項 23】a. 少なくとも 1 つの、充填組成物を充填した開口を有する第 1 の回路キャリアを形成し、

b. 充填した開口の上面に設けた金属パッドと、

c. パッドの上面に設けた溶ダ・ボールからなる、回路キャリア。

【請求項 24】上記開口がメッキした貫通穴またはメッキしたパイアであることを特徴とする、請求項 23 記載の回路キャリア。

【請求項 25】上記開口がメッキしない貫通穴またはメッキしないパイアであることを特徴とする、請求項 23 記載の回路キャリア。

【請求項 26】上記溶ダ・ボール上にさらに第 2 の回路キャリアを有することを特徴とする、請求項 23 記載の回路キャリア。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、回路板の貫通穴またはパイアを充填する充填組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】回路板の製造で、セラミック・モジュールなどのモジュールの溶ダ・ボール接続は、従来のピン・イン・ホール技術と比較して、電気的性能に著しい利点を有する。ピン・イン・ホール技術は、突起またはピンを回路板の対応する穴に挿入することにより、モジュールを回路板に接続する技術である。ピン・イン・ホール接続は、機械的な考慮により、回路板の表面積のかかりの部分を含め、小型化を妨げている。反対に、溶ダ・ボール技術によれば、モジュール上のはんだの球を回路板の表面の対応する接点に接合することにより、モジュールを回路板に接続する。

【0003】具体的には、高融点の溶ダ・ボールをモジュールの裏側に置き、低融点の溶ダ・ペーストのリフロー・プロセスによりモジュールに取り付ける。次に、モジュールをスクリーン印刷した低融点の溶ダ・ペーストにより回路板の表面に取り付ける。モジュールの回路板への取り付けは、回路板の表面だけで行われるため、取り付けランド、ドリル径、クリアランス・ランドの寸法などは減少させ、配線面積を増大させることが可能になる。溶ダ・ボール接続は、信号ネット長が短くなるため、システム速度が速くなり、またパイアおよびランドの直径が減少するため、配線密度が高くなるという利点がある。

【0004】しかし、溶ダ・ボール接続技術の問題は、溶ダ・ボール接続を従来の貫通穴すなわちパイアで行った場合に発生する。このような接続を行おうとした場合、溶ダ・ボールを回路板に接続するのに使用するスクリーン印刷した共融ペーストが、リフロー工程中に所期の相互接続の場所から穴を通して流れてしまう。これにより、はんだ接続が不十分になり、信頼性がなくなる。

【0005】モジュールを直接パッド型のランドに取り付けようとする試みのひとつは、溶ダ・ボールを取り付ける前に貫通穴にあらかじめはんだを充填して固体の

ランドを形成する方法である。しかし、回路板の組立中にはんだが穴に引き込まれて相互接続の場所から流れてしまう。このはんだの引き込まれ、すなわち「ウィッキング」により、ボールの下に空洞を生じ、亀裂の原因となり、はんだ接続が不十分になり、信頼性がなくなる。

【0006】ソルダ・ボールを貫通穴に接続する問題を解決するもうひとつの方法は、固体の銅のランドがメッキした貫通穴すなわちパイアから置換された「犬の骨」型の末端を使用する方法である。固体の銅のランドにはんだを接続した後、回路線によりパイアすなわち貫通穴に接続する。犬の骨型の末端によりはんだ接続は良好になるが、配線性が減少し、信号線が長くなるため、パッド・ソルダ・ボール接続のパイアによる利点が減少する。同時に、回路線が回路板の表面の空間、すなわち「リアルエステート」を占領する。

【0007】また、パイアおよび貫通穴のある種の重合体材料で充填する試みもなされたが、このような重合体材料はパイアの充填が十分でなく、かなりの空洞を生じる。このような重合体材料は、溶剤の蒸発を必要とするため、処理時間が長くなる。これらの重合体材料はまた、溶剤の蒸発により収縮する傾向があり、表面が平坦でなくなり、さらに空洞も増える。このような材料のもうひとつの欠点は、はんだ付けが限定されることである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】ソルダ・ボール接続を直接貫通穴に行い、これによりリアルエステートの消費を少なくし、信号線の長さを短縮し、配線性を増大し、さらに満足できるはんだ接続を行うことが望ましい。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、メッキした貫通穴にエポキシまたはシアネートの充填組成物を充填することにより、はんだがパイアまたは貫通穴に引き込まれることなく、パイアまたは貫通穴に直接はんだ接続を行うことができる。本充填組成物を硬化させ、上にメッキすると、充填組成物はソルダ・ボールを支持し、相互接続のための平坦ではんだ付け可能な表面が形成する。硬化した充填組成物は、さらに導電性であるという利点を有する。本発明はまた、貫通穴などの開口をこのような充填組成物で充填するいくつかの新規の方法と、このような開口に置かれた抵抗に関するものである。

【0010】

【実施例】本発明によれば、メッキし、またはメッキしない貫通穴およびパイアにエポキシまたはシアネートの充填組成物を充填することにより、はんだがパイアまたは貫通穴に引き込まれることなく、パイアおよび貫通穴に直接はんだ接続を行うことができる。充填組成物を硬化させ、メッキすると、充填組成物がソルダ・ボールを支持し、はんだがソルダ・ジョイントから引き込まれる

通路を除去して、相互接続のための平坦なはんだ付け可能な表面が形成される。充填組成物には、銅などの導電性粉末が存在するため、導電性、熱安定性、はんだ付性などの利点も有する。本発明はまた、回路キャリアなどの基板に設けた貫通穴およびパイアに、このような充填組成物を充填するいくつかの新規の方法に関するものである。回路キャリアは、たとえば、回路板、カード、セラミック基板、有機または無機のマルチ・チップ・モジュール、有機または無機の単チップ・モジュールが含まれる。

【0011】図1に、充填組成物16を充填した貫通穴14を有する基板12を示す。充填した貫通穴14の上には、パッド18があり、その上には低融点のはんだ20がある。はんだ20の上にはソルダ・ボール22が置かれ、その上にはんだ24が置かれている。チップ・キャリア26は、チップが取り付けられたものが示されており、はんだ24の上面に置かれている。

【0012】好適な印刷回路板には、従来のFR-4エポキシおよび耐熱性樹脂、たとえば、耐熱性エポキシ、ポリイミド、シアネート（トリアジン）、フッ素樹脂、セラミック充填フッ素樹脂、ベンゾシクロブテン類、パーフルオロブタン類、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン類、ポリエーテルイミド類、ポリエーテルケトン類、ポリフェニルキノキサリン類、ポリベンゾキサゾール類、ポリフェニルベンゾビスチアゾール類、およびこれらの混合物などがある。

【0013】充填組成物

充填組成物は、導電性粉末、触媒、およびバインダを含有し、具体的にはバインダ組成物は、エポキシ組成物またはシアネート組成物のいずれかである。エポキシ組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤、導電性粉末、および触媒を有する。本エポキシ樹脂は、脂環式エポキシ樹脂またはエポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂のいずれかである。使用するエポキシ樹脂により、他の成分も追加する。本充填組成物は、たとえばパイアおよびメッキし、またはメッキしない貫通穴を含む貫通穴などの開口を充填するのに使用することができる。開口の所期の用途により、充填組成物は導電性でも絶縁性でもよい。ある種の充填組成物は、制御された、選択した電気抵抗を有する抵抗を開口内に形成するのに使用される。

【0014】「導電性粉末」導電性粉末は、炭素の粉末、および金属、たとえば、銅、銀、ニッケル、モリブデン、金、パラジウム、白金、アルミニウムなどの粉末、およびこれらの混合物を含む、導電性の粉末からなり、平均粒径は0.1ないし75ミクロン、好ましくは0.5ないし25ミクロン、さらに好ましくは約0.5ないし約10ミクロンである。好適な銅の粉末は、アルカン・パウダーズ・アンド・ピグメンツ（Alcan Powder & Pigments）またはメッツ・メタラージカル・コーポレーション（Metz Metallurgical Corporation）から市

販されている。任意で、電気絶縁性粉末、たとえば、酸化アルミニウム、92%アルミナ、96%アルミナ、窒化アルミニウム、窒化シリコン、シリコンカーバイド、酸化ベリリウム、窒化ホウ素、高圧またはプラズマCVDダイヤモンドなどを、導電性粉末に添加することができる。熱伝導性粉末の熱伝導率は約0.8ないし約1.4 W/m・Kであることが好ましい。

【0015】添加する導電性粉末の量は、抵抗を形成するために制御された固有抵抗を有する充填組成物を生成し、または導体を形成する充填組成物を生成する量とする。

【0016】本発明のエポキシ充填組成物は、バインダと導電性粉末の重量に対して約5ないし約65%、好ましくは約8ないし約40%のバインダと、バインダと導電性粉末の重量に対して約35ないし約95%、好ましくは約60ないし約92%の熱伝導性粉末を含有する。本明細書では、「バインダ」とは充填組成物の非金属、非溶剤成分を意味する。

【0017】『エポキシ充填組成物』

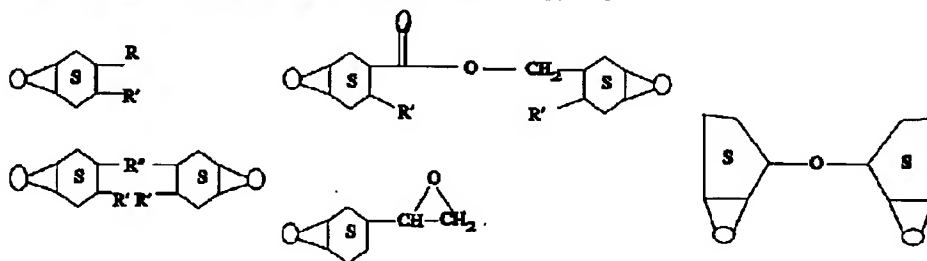
「脂環式エポキシ充填組成物の実施例」脂環式エポキシ充填組成物は、バインダと導電性粉末の重量に対して約35ないし約95%、好ましくは約60ないし約92%の熱伝導性粉末と、バインダと導電性粉末の重量に対して約5ないし約65%、好ましくは約8ないし約40%のバインダからなる。バインダは、約25ないし約75重量%、好ましくは約30ないし約60重量%の脂環式エポキシ樹脂、約25ないし約75重量%、好ましくは約30ないし約40重量%の無水物硬化剤、脂環式エポキ

\*キシ樹脂の硬化に触媒作用を有するのに十分な量、好ましくは約0.05ないし約10重量%、さらに好ましくは約1ないし約5重量%の触媒、および、任意で、バインダの重量の約0ないし約25重量%、好ましくは約5ないし約20重量%の柔軟剤からなる。

【0018】脂環式エポキシ組成物は溶剤を必要としないため、脂環式エポキシ組成物を乾燥する必要がなく、処理時間が大幅に節減される。本発明の脂環式エポキシ組成物は、溶剤を含有しないか、ほとんど含有せず、含有しても非反応性有機溶剤が0.2重量%未満である。

【0019】好適な脂環式エポキシ樹脂は、1分子当たり2個以上の1, 2エポキシ基を含有する、非グリシジルエーテルエポキシドである。これは一般に、シクロオレフィンなどの不飽和芳香族炭化水素を、過酸化水素または過酢酸、過安息香酸などの過酸を使用してエポキシ化して生成する。有機過酸は、一般に過酸化水素をカルボン酸、酸塩化物、またはケトンのいずれかと反応させて、化合物R-COOOHを生成させる。これらの材料は周知のものであり、これらの合成については、J. バードソン (J. Byrdson)、プラスチック・マテリアルズ (Plastic Materials)、1966年、p. 471に記載されている。このような非グリシジルエーテル脂環式エポキシ樹脂は、環構造を有し、エポキシド基が環の一部であり、または環構造に結合している。これらのエポキシ樹脂は、エステル結合を含むものでもよい。適した非グリシジルエーテル脂環式エポキシ樹脂は、下記の構造を有する。

【化1】



式中、Sは飽和環構造、RはCHOCH<sub>2</sub>、O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CHOCH<sub>2</sub>、OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOCH<sub>2</sub>のグループから選択した基、R'はCH<sub>2</sub>OOCおよびCH<sub>2</sub>OOC(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOのグループから選択した基である。

【0020】適当な非グリシジルエーテル脂環式エポキシ化合物の例には、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサニルカルボキシレート、2個のエポキシド基を有し、その1個は環構造の一部であるビニルシクロヘキサニルエポキシド、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサニルカルボキシレート、およびジシクロペンタジエンジエポキシドがある。

【0021】その他の適当な脂環式エポキシ樹脂には、

1, 2-ビス(2, 3-エポキシシクロペンチルオキシ)-エタン、2, 3-エポキシシクロペンチルグリシジルエーテル、ジグリシジルシクロヘキサニル-1, 2-ジカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルグリシジルエーテル、ビス-(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エーテル、5(6)-グリシジル-2-(1, 2-エポキシエチル)ビシクロ[2.2.1]ヘプタン、シクロヘキサ-1, 3-ジエンジエポキシド、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサニルカルボキシレートなどのグリシジルエーテルがある。

【0022】1, 2-エポキシ基が各種のヘテロ原子ま

たは官能基に結合したエポキシ樹脂も適当であり、たとえば、4-アミノフェノールのN, N, O-トリグリシジル誘導体、3-アミノフェノールのN, N, O-トリグリシジル誘導体、サリチル酸のグリシジルエーテル／グリシジレステル、N-グリシジル-N'-（2-グリシジロキシプロピル）-5, 5-ジメチルヒダントインまたは2-グリシジロキシ-1, 3-ビス-（5, 5-ジメチル-1-グリシジルヒダントイン-3-イル）-プロパンなどがある。脂環式エポキシ樹脂の混合物も適当である。

【0023】好ましい脂環式エポキシ樹脂には、ユニオン・カーバイド社（Union Carbide Company）からERL-4221の商品名で市販されている3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3-4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、（系統名：7-オキサビシクロ（4, 10）ヘプタン-3-カルボン酸7-オキサビシクロ（4, 1）ヘプト-3-イルメチルエステル）およびユニオン・カーバイド社（Union Carbide Company）からERL-4299の商品名で市販されている3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3-4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートとアジピン酸ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシル）との混合物がある。

【0024】この脂環式エポキシ樹脂は約50ないし約500のエポキシ等量を有し、好ましくは約50ないし約250である。粘性は25℃で約1000センチポアズ未満、好ましくは約5ないし約900センチポアズ、さらに好ましくは約300ないし600センチポアズ、最も好ましくは約300ないし約450センチポアズである。分子量は約200ないし約800、さらに好ましくは約200ないし約700、最も好ましくは約200ないし約500、エポキシ当量あたりの重量は約50ないし約500、好ましくは約50ないし約300である。充填組成物のガラス転移温度は130℃以上、好ましくは140℃以上である。したがって、脂環式エポキシ樹脂を含むエポキシ樹脂またはその混合物は、そのエポキシ組成物のガラス転移温度が130℃以上になるように選択する。

【0025】「硬化剤」脂環式エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤は、少なくとも1個のアンヒドリド基を有するカルボン酸から誘導される無水物である。無水物の生成に使用するカルボン酸は、飽和でも不飽和でもよく、脂肪族、脂環式、芳香族、複素環式のいずれでもよい。これらの無水物には、フタル酸無水物、イソフタル酸無水物、ジヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、1, 3, 5, 6, 7, 7-ヘキサクロ-3, 6-エンドメチレン-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物（クロレンジン酸無水物）、無水こはく酸、無水マレイン酸、無水クロロこはく酸、無水モノクロマレイン酸、6-エチル-4-クロロヘキサジエン、1, 2-ジカルボン酸無

水物、3, 6-ジメチル-4-シクロヘキサジエン-1, 2-ジカルボン酸無水物、6-ブチル-3, 5-シクロヘキサジエン1, 2-ジカルボン酸無水物、無水オクタデシルこはく酸、無水ドデシルこはく酸、無水ジオクチルこはく酸、無水ノナデカジエンルこはく酸、無水3-メトキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸、無水3-ブトキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸、ピロメリット酸無水物、ジヒドロピロメリット酸無水物、テトラヒドロピロメリット酸無水物、ヘキサヒドロピロメリット酸無水物、ポリアジピン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、およびこれらの混合物がある。好ましい無水物には、芳香族無水物、ピロメリット酸無水物などの芳香族二無水物、脂肪族無水物、脂環式化合物無水物、およびこれらの塩素化誘導体がある。特に好ましいものは、常態で液体または低融点の無水物である。

【0026】その他の適当な硬化剤には、トリメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、およびピロメリットテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ベンゼン、シクロヘキサンのヘキサカルボン酸三無水物などの多官能性環式無水物がある。また、下記のいずれかの酸の直鎖または環式無水物も硬化剤として適当である。シュウ酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、トリメリット酸、脂肪酸の二量体、および過剰のアゼライン酸からの酸二量体などのポリエステル酸、エメリ・ケミカル（Emery Chemical Company）から「エメリ・ジアシッド（Emery Diacid）」の商品名で市販されている等量が500のネオペンチルグリコール。

【0027】無水物硬化剤は、一般に等量ベースで脂環式エポキシ樹脂の約20%ないし約120%、好ましくは約80%ないし110%、また、このましくはエポキシ等量の約75%ないし約100%使用する。

【0028】「触媒」触媒は、エポキシ樹脂の架橋を促進するのに有効な量だけ添加する。エポキシ樹脂に適した触媒には、たとえば第三アミンなどのアミン類、オクタン酸スズ（II）などの酸性触媒、およびイミダゾール類がある。適当な第三アミン触媒には、N, N-ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン、イミダゾールならびにテトラクロロメチルエチレンアミン、テトラメチルグアニジン、トリイソプロピルアミン、ピリジン、ピペラジン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、トリシクロヘキシルアミン、キノリン、トリエチルアミン類、トリフェニルアミン、トリ（2, 3-ジメチルシクロヘキシル）アミン、ベンジルジメチルアミン、1, 3-テトラメチルブタンジアミ



ン、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、トリエチレンジアミンなどがある。適当なイミダゾールは、アミンの窒素または複素環の炭素上に位置する炭素原子が1ないし6個のアリル基またはアリール基を1個ないし複数個有する。適当なイミダゾール類の例には、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、2-ペンチルイミダゾール、2-ヘキシルイミダゾール、2-シクロヘキシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ノニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、1-エチル-2-メチルベンズイミダゾール、2-メチル-5, 6-ベンズイミダゾール、1-ビニルイミダゾール、1-アリル-2-メチルイミダゾール、2-シアノイミダゾール、2-クロロイミダゾール、2-ブロモイミダゾール、およびこれらの混合物がある。他の、酸素、イオウ、ハロゲンなどの置換基を有するイミダゾール類には、たとえば、1-(2-ヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジメチロールイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-クロロメチルベンズイミダゾール、2-ヒドロキシベンズイミダゾール、およびこれらの混合物がある。最も適当なイミダゾールは、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾールであるが、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、3, 4-ジアルキルイミダゾールは、適度の温度でのエポキシ反応で硬化を促進し、硬化した材料の熱変形温度が最も高いため好ましい。

【0029】他の適当な触媒は、完全に置換された化合物で、水酸化第四アンモニウム、ハロゲン化第四アンモニウム、ハロゲン化第四ホスホニウム、アルシン類、アミノキシド類、アミノフェノール類、ホスフィンオキシド類、ホスフィン類、ハロゲン化ホスホニウム類、アミン類、ホスホルアミド類、ホスフィンアミン類、および第三アミノフェノール類などがある。これらの触媒の混合物も適当である。

【0030】「ノボラック・エポキシ充填組成物の実施例」ノボラック・エポキシ充填組成物は、バインダと導電性粉末との合計重量に対して、約60%ないし約95%、好ましくは約70%ないし約92%の導電性粉末と、バインダと導電性粉末との合計重量に対して、約5%ないし約40%、好ましくは約8%ないし約30%のバインダからなる。溶剤は、バインダ、導電性粉末および溶剤の合計重量に対して、約10%ないし約60%、

好ましくは約20%ないし約50%、さらに好ましくは約20%ないし約30%添加する。バインダは、約20%ないし約60%、好ましくは約25%ないし約60%のノボラック・エポキシ樹脂、約20%ないし約60%、好ましくは約25%ないし約60%の硬化剤、ノボラック・エポキシ樹脂の硬化に触媒作用を示すのに十分な量の触媒、好ましくは約0.05ないし約10重量%、さらに好ましくは約0.5ないし約3重量%、および任意でバインダ重量の0%ないし約30%、好ましくは約5%ないし約20%の柔軟剤からなる。これらの量は、組成物中のバインダと導電性粉末との合計量に対する比率である。本ノボラック・エポキシ樹脂は、エポキシ当量あたりの重量が約200ないし約500である。

【0031】適当なノボラック・エポキシ樹脂は市販されており、好ましくは水酸化ナトリウムなどの塩基性触媒の存在下で、エピハロヒドリン、たとえばエピクロロヒドリンとノボラック樹脂とを反応させて得たノボラック・エポキシ樹脂を含む。ノボラック樹脂は、ホルムアルデヒドなどのアルデヒドと、1価、2価、または多価フェノールのいずれかとの重縮合生成物である。2価フェノールには、水素、臭素および塩素から選択した1個またはそれ以上で置換され、芳香族環に1個ないし4個の炭素原子、S、S-S、SO、SO<sub>2</sub>、CO、またはOを有するアルキレン（たとえばメチレン）、またはアルキリデン（たとえばイソプロピリデン）が結合したフェノールを含む。

【0032】適当なノボラックは、フェノール、クレゾール、α-およびβ-ナフトール、o-, m-, またはp-クロロフェノール、フェノールのアルキル誘導体、たとえばo-メチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-ノニルフェノール、および他の1価フェノール、およびレゾルシノール、ヒドロキノンなどの多価フェノールから誘導される。2ないし6個の水酸基および6ないし約30の炭素原子を有する多価フェノールは、特にエポキシ樹脂と反応して、線状または架橋高分子樹脂を生成するのに有益である。多価フェノールから誘導されたノボラックは、たとえばハロゲン（フルオロ、クロロ、またはブロモ）または炭化水素基を含む置換基を持ち、芳香族環はS、SO、SO<sub>2</sub>、10個以下の炭素原子を含む2価の炭化水素基、および炭化水素基を含有する酸素、イオウ、および窒素、たとえば、OR'O、OR'OR'O、SR'S、SR'SR'S、OSiO、OSiOSiO、OCOR'COO、COOR'COO、SOR'SO、SO<sub>2</sub>R'SO<sub>2</sub>（R'は2価の炭化水素基）から選択した基が結合したフェノールが含まれる。

【0033】適当な多価フェノールには、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメチルメタン、（ビスフェノールA）、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルメチルメタン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルジエチルメタ

ン、3, 4'-ジヒドロキシジフェニルメチルプロピルメタン、2, 3'-ジヒドロキシジフェニルエチルフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルプロピルフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルブチルフェニルメタン、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルジトリルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルトリルメチルメタンなどがあるが、これらに限るものではない。4, 4'-イソプロピリデンジフェノール（ビスフェノールA）は好ましいフェノールである。適当なエポキシ化ノボラック樹脂には、たとえば、レゾルシノールのジグリシジルエーテル、カテコール、ヒドロキノン、ビスフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールK、テトラプロモビスフェノールA、フェノール・アルデヒド・ノボラック樹脂、アルキル置換フェノール・アルデヒド・ノボラック樹脂、アルキル置換フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、クレゾール・ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、ジシクロペンタジエン・フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン置換フェノール樹脂、ビスフェノールF、テトラメチルピフェノール、テトラメチル

テトラプロモピフェノール、テトラメチルトリプロモピフェノール、テトラクロロビスフェノールA、およびこれらの混合物がある。  
【0034】また、適当なエポキシ化ノボラック樹脂には、1分子当たり平均1個以上の脂肪族水酸基を有する化合物のグリシジルエーテル、たとえば、脂肪族ジオール類、ポリエーテル・ジオール類、ポリエーテル・テトラオール類、およびこれらの混合物がある。また、1分子当たり平均1個以上の芳香族水酸基を有する化合物のアルキレン・オキシド付加生成物、たとえば、ジヒドロ

キシフェノール類、ピフェノール類、ビスフェノール類、ハロゲン化ビスフェノール類、アルキル化ビスフェノール類、トリスフェノール類、フェノール・アルデヒド・ノボラック樹脂、ハロゲン化フェノール・アルデヒド・ノボラック樹脂、アルキル化フェノール・アルデヒド・ノボラック樹脂、炭化水素フェノール樹脂、炭化水素ハロゲン化フェノール樹脂、もしくは炭化水素アルキル化フェノール樹脂、またはこれらの混合物の、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、またはブチレンオキシド付加生成物がある。

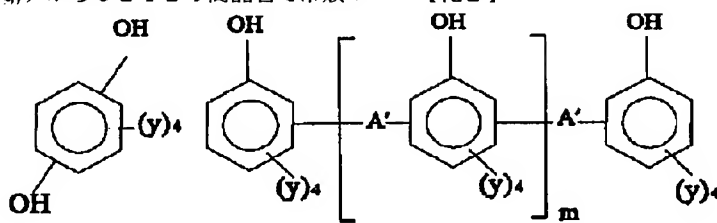
【0035】適当なノボラック・エポキシ樹脂は、チバ・ガイギー（Ciba-Geigy）から8212の商品名で市販\*

されている。8212樹脂は、テトラプロモビスフェノールAを原料とし、メチルイミダゾールを触媒とする硬化ノボラック樹脂である。8212樹脂はまた溶剤としてメチルエチルケトンを含む。臭素濃度は約29%である。8212の詳細な化学組成は企業の秘密である。パーオキサイド当たりの重量は約230ないし約400、固形分70%、最終ガラス転移温度は約165ないし約175℃である。このような、または同様の特性を持つノボラック・エポキシ樹脂も適当である。8212樹脂には、チバ・ガイギーから市販されている商品名「ECN1280」のエポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂も含まれる。このチバ・ガイギーから発売されているエポキシ等量が約235、融点が約80℃のECN1280も適当である。ECN1280と類似の特性を有する「ECN1299」も適当な樹脂で、チバ・ガイギーから市販されている。

【0036】「硬化剤」エポキシ・ノボラック樹脂に適した硬化剤には、フェノール・ノボラック樹脂、クレゾール・ノボラック樹脂、およびアルキル変性フェノール樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、およびトリス（ヒドロキシフェニル）メタンなどの多官能性フェノール樹脂に使用する従来のフェノール・ノボラック硬化剤がある。しかし、硬化剤はこれらの硬化剤に限定されない。使用方法も単一の硬化剤の使用に限定されず、2種類以上の硬化剤を組み合わせ使用してもよい。好ましい硬化剤は、テトラプロモビスフェノールAである。

【0037】本発明に使用する適当な芳香族水酸基を含む硬化剤には、たとえば、1分子当たり平均1個以上のフェノール性水酸基を有する化合物がある。このような適当な化合物には、たとえば、ジヒドロキシフェノール類、ピフェノール類、ビスフェノール類、ハロゲン化ビスフェノール類、アルキル化ビスフェノール類、トリスフェノール類、フェノール・アルデヒド・ノボラック樹脂、アルキル化フェノール・アルデヒド・ノボラック樹脂、フェノール・ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、アルキル化フェノール・ヒドロキシベンズアルデヒド樹脂、炭化水素フェノール樹脂、炭化水素ハロゲン化フェノール樹脂、炭化水素アルキル化フェノール樹脂、およびこれらの混合物がある。特に適当な芳香族水酸基を含む化合物には、たとえば下記の式で表される化合物がある。

【化2】



式中、各A'はそれぞれ1ないし約9個、好ましくは1

ないし約4個の炭素原子、または-O-、-SO<sub>2</sub>-、

もしくは-CO-を有する2価の炭化水素基、Qは1ないし約10個の炭素原子を有する炭化水素基、Q'はハロゲン、または1ないし約4個の炭素原子を有するアルキル基、Yはそれぞれ水素、臭素、塩素、または1ないし約9個、好ましくは1ないし約4個の炭素原子を有する炭化水素基、mは約0.01ないし約10、好ましくは0.1ないし約8、より好ましくは約0.5ないし約6の値である。

【0038】炭化水素基という用語は、あらゆる脂肪族、脂環式、芳香族、アリール置換の脂肪族もしくは、脂環式、または、脂肪族もしくは、脂環式置換の芳香族といった基を意味する。脂肪族基は飽和でも不飽和でもよい。同様に、炭化水素酸基の用語は、間に酸素結合を有し、炭素がこれに結合した炭化水素基を意味する。好ましい硬化剤は、テトラブロモビスフェノールAである。

【0039】「溶剤」エポキシ・ノボラック組成物では、スクリーン印刷およびコーティングのために、適当な粘性になるように、溶剤を使用する。適当な溶剤には、たとえばアセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類がある。メチルエチルケトンが好ましい溶剤である。

【0040】「他のエポキシ樹脂」この充填組成物には、他のエポキシ樹脂を添加することができる。適当な樹脂には、レゾルシノール、カテコール、ヒドロキノ、ビスフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールK、テトラブロモビスフェノールAのジグリシジルエー

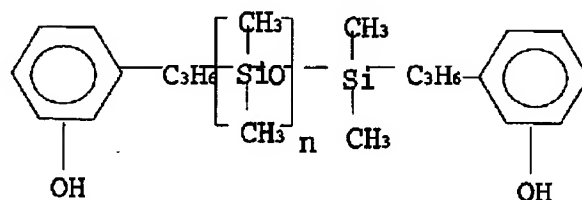
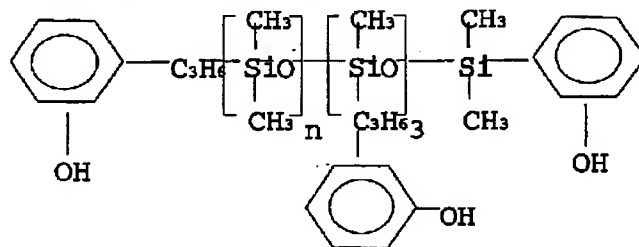
\*テルがある。適当な樹脂は、シェル・ケミカル(Shell Chemical)からエポン(Epon)828の商品名で市販されている、エポキシ等量が約185ないし約195、粘性が約12000センチポアズの、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルがある。

【0041】「エポキシ充填組成物の任意成分」

「柔軟剤」任意ではあるが、脂環式エポキシ組成物に反応性変性剤すなわち「柔軟剤」を添加して、硬化した脂環式エポキシ組成物に柔軟性と耐熱衝撃性を与えるのが好ましい。適当な柔軟剤の例には、脂肪酸類、ポリアゼライン酸無水物、無水ドデセニルこはく酸などの脂肪酸無水物、エチレングリコールなどのジオール類、ポリオール類、エチレングリコールの重合体、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリエーテルジオール、その他水酸基、カルボキシルエポキシ、および(または)無水カルボキシル官能性を有するその他の材料がある。他の適当な柔軟剤には、末端に3価または2価のカルボキシル基、無水カルボキシル基、グリシジル基、および水酸基を有するポリプロピレングリコール、またはポリブチレングリコールがある。

【0042】任意で、エポキシ・ノボラック充填組成物には、柔軟性および耐クラック性を与えるために柔軟剤を添加することができる。適当な柔軟剤には、下記の一般式で表す末端に水酸基を有するシリコン樹脂がある。

【化3】



式中nは10ないし300の整数である。

【0043】末端にカルボキシル基、水酸基、メルカプト基、またはグリシジルエーテルを有するブタジエンを主成分とする共重合体エラストマ、および極性のエチレ

ン基をもった不飽和コモノマも柔軟剤として適している。柔軟剤の数平均分子量は500ないし6000、好ましくは1000ないし2500である。適当な柔軟剤には、ユニオン・カーバイド(Union Carbide)からト

ーン (Tone) 0231の商品名で市販されている、平均分子量が約1200の、ポリカプロラクトンポリオールを主成分とするブレポリマ、およびエルフ・アトケム・ノース・アメリカ (Elf Atochem North America Inc.) からポリBd605の商品名で市販されている、平均分子量が約1200ないし1300のエポキシ化ブタジェン・ブレポリマがある。

【0044】「界面活性剤」任意で、界面活性剤をエポキシ組成物に添加して、熱伝導性粉末とエポキシ樹脂との混合を容易にすることができる。界面活性剤を使用する場合、バインダと熱伝導製粉末の合計重量に対して約0.5%ないし約3%、好ましくは約1.2%ないし約1.6%添加する。適当な界面活性剤は、ローム・アンド・ハース社 (Rohm and Haas Co.) のトリトン (Triton) X-100などの非イオン性界面活性剤である。適当な非イオン性界面活性剤には、たとえば、オクチルフェノールまたはノニルフェノールとエチレンオキシドとの反応で得られる界面活性剤がある。

【0045】エポキシ組成物は、任意で、他の硬化促進剤や、各種の可塑剤、エラストマ、充填剤、顔料、表面処理剤などの材料を含有するものでもよい。

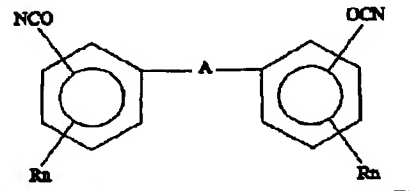
【0046】任意で、エポキシ組成物に添加する表面処理剤には、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、およびこれらの混合物がある。使用する表面処理剤の量は、エポキシ樹脂100部に対して1ないし10部が好ましく、さらに好ましくは1ないし5部である。表面処理剤は、耐湿性を与え、接着性を改善するために使用する。

【0047】「シアネート充填組成物」シアネート充填組成物は、充填組成物の全重量に対して約5%ないし約65%、好ましくは約8%ないし約40%のバインダ、および約35%ないし約95%、好ましくは約60%ないし約92%の導電性粉末を含む。バインダは、樹脂の硬化触媒として作用するのに十分な量、すなわちバインダの全重量に対して約0.05%ないし約5%、さらに好ましくは約0.1%ないし約2%の触媒、およびバインダの全重量に対して約95%ないし約99.95%、\*

\*さらに好ましくは約98%ないし約99.9%の樹脂からなる。シアネートエステル充填組成物中の樹脂は、シアネートエステル樹脂からなり、他のエポキシ樹脂、たとえば脂環式エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、またはこれらの混合物を含有するものでもよい。

【0048】シアネートエステル樹脂は、2個以上の-O-C≡N基を有し、環状三量体化により硬化する。このシアネートエステル樹脂は単量体でもオリゴマを含む重合体でもよいが、単量体のほうが好ましい。シアネートエステル樹脂は下記の基を有する。

【化4】



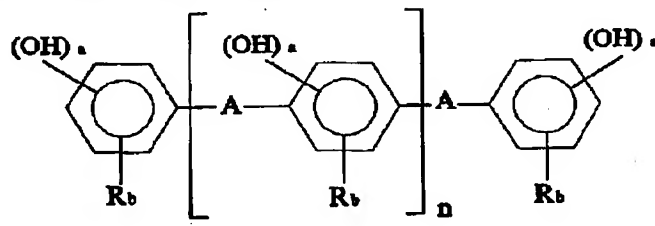
式中、Aは一重結合、またはC(CH<sub>3</sub>)(H)、S、O<sub>2</sub>、O、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>、S、C(=O)、OC(=O)、S(=O)、OP(=O)O、OP(=O)(=O)O、CH<sub>2</sub>およびC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>などの2価のアルキレン基、鎖中にO、S、Nなどの異種の原子を有する2価のアルキレン基であり、Rは水素、ハロゲン、または1ないし9個の炭素原子を有するアルキル基であり、nは0ないし4の整数である。

【0049】適したシアネートエステルには、2官能性、多官能性、および芳香族シアネートエステルの重合体がある。

【0050】適した多官能性シアネートは、たとえば対応する多価フェノールとハロゲン化シアネートをトリエチルアミンなどの第3アミンの存在下で反応させる周知の方法で生成させる。これらの方法は、たとえば米国特許第3553244号、第3740348号、および第3755402号明細書に記載されている。

【0051】フェノールは、1個以上の反応性水酸基を有する芳香族化合物であればどれでも使用できるが、好ましくは、下記の式で表されるジまたはトリポリヒドロキシ化合物である。

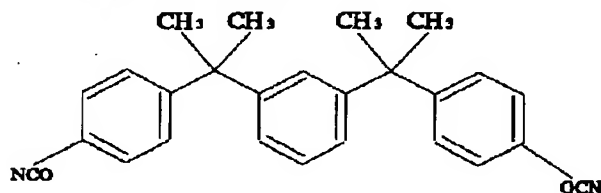
【化5】



式中、a および b はそれぞれ 0、1、2、または 3 であり、少なくとも 1 個の a は 0 ではない。n は 0 ないし約

8、好ましくは0ないし3、各Rは妨害されていないアルキル、アリール、アラルキル、異種原子、複素環式、カルボニロキシ、カルボキシ、および同様な環式置換基、たとえば水素、炭素原子が1個ないし6個のアルキル基、炭素原子が1個ないし6個のアリル基、炭素原子が1個ないし6個のアルコキシ基、ハロゲン、マレイミド、プロパルギルエーテル、グリシジルエーテルなど、Aはたとえば芳香族、脂肪族、脂環式、多環式、および異種原子など多価の結合基である。Aの例には、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-OCOO-$ 、 $-S-$ 、 $-C_{1-12}-$ 、ジシクロペンタジエニル、アラルキル、アリール、脂環式、および直接結合がある。

【0052】他の適当なシアネートエステル樹脂には、  
1, 3-または1, 4-ジシアナートベンゼン、1,  
3, 5-トリシアナートベンゼン、1, 3-, 1, 4-  
-, 1, 6-, 1, 8-, 2, 6-, または2, 7-ジ  
シアナートナフタレン、1, 3, 6-トリシアナートナ  
フタレン、4, 4'-ジシアナートビフェニル、ビス  
(4-シアナートフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-  
シアナートフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3,  
5-ジクロロ-4-シアナートフェニル)プロパン、ビス  
(4-シアナートフェニル)エーテル、ビス(4-シ  
アナートフェニル)チオエーテル、硫酸ビス(4-シア\*



【 0 0 5 4 】他の適当なシアネートエステル樹脂には、下記の誘電率が 2.6 ないし 3.1 で、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が約 250 ないし 290℃ のホモポリマーがあり、チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) から市販されている。すなわち、REX-378、REX-379、Ar oCy B-10、B-30、B-40S、B-50 の名称で市販されているビスフェノール A ジシアネート、Ar oCy M-10、M-20、M-30、M-40S、M-50 の名称で市販されているテトラメチルビスフェノール F ジシアネート、Ar oCy F-40S、F-10 の名称で市販されているヘキサフルオロビスフェノール A ジシアネートである。充填組成物の他の樹脂については、上記の樹脂の重合度を変化させて使用する。たとえば、記号 10 は、シアネートエステルが単量体であることを示し、記号 30 は、シアネート樹脂が半固体の樹脂であることを示し、記号 40S は、シアネート樹脂がブレポリマー溶液であることを示し、記号 50 は、シアネート樹脂がノンシンタリング (nonsintering) 固体樹脂であることを示す。

【0055】ジシアネートのブレポリマーを使用する場合、重合率は通常約40%、好ましくは約30%以下と

\* ナートフェニル)、亜リン酸トリス(4-シアナートフェニル)、リン酸トリス(4-シアナートフェニル)、ビス(3-クロロ-4-シアナートフェニル)メタン、ノボラックから誘導したシアネート化したノボラック、ビスフェノール型ポリカーボネート・オリゴマから誘導したシアネート化したビスフェノール型ポリカーボネート・オリゴマ、およびこれらの混合物がある。

【 0 0 5 3 】 芳香族環の間に脂環式の架橋基を有する適  
当な芳香族シアネートエステル重合体は、ダウ・ケミカル  
10 (Dow Chemical Company) から、「ダウ XU-717-  
87 シアネート」の名称で市販されている。好ましい多  
官能性シアネートエステルは、チバ・ガイギー (Ciba-Geigy)  
から A r o C y - L 1 0 の商品名で市販されているビスフェ  
ノール A D ジシアネート (4, 4'-エチリ  
デンビスフェノールジシアネート)、チバ・ガイギー  
(Ciba-Geigy) から A r o C y - F 4 0 S の商品名で市  
販されているヘキサフルオロビスフェノール A ジシア  
ネート、およびチバ・ガイギー (Ciba-Geigy) から R T  
X - 3 6 6 の商品名で市販されているビスフェノール M  
20 ジシアネートがある。ビスフェノール M ジシアネート  
は、下記の構造を有する。

【化6】

30 する。溶剤を使用しない場合は、上述の脂環式樹脂、好ましくはシアネートエステル樹脂は、塗布が可能なように液体でなければならない。また、シアネートエステル樹脂は、三量体のシアネートエステル樹脂の含有率が40%以下であることが好ましい。

【0056】シアネートエステル樹脂に適した触媒には、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素、塩化第二鉄、塩化チタン、塩化亜鉛などのルイス酸、酢酸ナトリウム、シアニ化ナトリウム、シアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、重炭酸ナトリウム、ホウ酸ナトリウムなどの弱酸の塩がある。好ましい触媒は、金属のカルボン酸塩、およびコバルト、鉄、亜鉛、および銅のアセチルアセトネート、オクトエート、またはナフテネートなどの金属キレートである。

【0057】「溶剤」シアネート充填組成物には、任意で溶剤を添加することができる。適当な溶剤には、たとえばアセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類がある。溶剤は、バインダと導電性粉末の重量に対して、0ないし約40%、好ましくは約15ないし約25%添加する。

50 【0058】開口を充填する方法

「射出方法」射出法には、射出装置100を使用し、貫通穴やパイアを、脂環式エポキシ充填組成物、液体シアネート充填組成物などの溶剤を含まない充填組成物で充填するのに好ましい方法である。

【0059】射出装置100は、チューブ106内にピストン104を有する容積式ポンプ102を有する。エア・シリンダ108は、空気源110に接続され、ピストン104に接続されてピストン104に動力を供給する。ポンプ102はまた充填チェンバ112および充填組成物容器114に接続されたチューブ111を有する。空気源116も充填組成物容器114に接続されている。チューブ106およびチューブ111は、チェンバ112に集まり、チップ120内にあるチューブ118へ開放されている。チップ120は通常内径が約0.2mm(0.008インチ)で、チップが開口に封止されるように先細になっている。容器114からの充填組成物は、チューブ111からチェンバ112に押し出され、ここでピストン106が定量のペーストをチューブ118から開口130に押し出す。

【0060】射出装置100は、開口の位置を示すXY座標のデータを読み取る従来の設計のコンピュータ制御のXYテーブル(図示されていない)に取り付けられている。上記の適当な注入装置は、ノバ/ECD(Nova/ECD)からモデル800の名称で、あるいはクリエイティブ・オートメーション(Creative Automation)からモデル18-12の名称で市販されている。充填組成物は、マスクを使用することなく直接パイアに圧入される。容積式ポンプ102は、充填組成物を、パイアの縁部に直接接触する注入チップ130に送り込む。チップの端部は、チップと開口とが封止されるように先細になっている。このことは、充填中に空気を除去するために必要である。充填組成物は圧力約1ないし約6kgf/cm<sup>2</sup>(15ないし90psi)、好ましくは約3kgf/cm<sup>2</sup>(40psi)、温度約25ないし約40℃、好ましくは約30℃で、チップを介して注入する。基板122の下に、基板122に直接接触して、ろ紙などのガスを通す多孔質のシート126がある。このシートは、空気を通過させるが、基板122の開口132内の充填組成物は紙の表面を通過しない。シート126は、開口132または基板122の形状に一致するテンプレート128により支持され、これにより空気が開口132から放出される。容積式ポンプを使用することにより、開口が正しく充填されるように充填組成物が正確に計量される。その結果、最少の機械処理により均一な表面が得られる。

【0061】次に、充填組成物を約130ないし約200℃、好ましくは約150ないし約190℃に、約2ないし約4時間、好ましくは約2ないし約3時間加熱して硬化させる。この開口充填法は、厚みが0.25ないし6.3mm(0.01ないし0.25インチ)の広範囲

の回路パネルに適し、直径0.1ないし0.6mm

(0.004ないし0.025インチ)の穴に適用できる。この方法はマスクを使用する必要がないので、マスクの製作、洗浄、位置決め、取扱に要する費用と時間が不要になる。充填組成物は、必要な量だけしか注入されず、実際に充填する個々の開口が選択されるので、充填組成物の無駄が最少になる。この方法は、スクリーン印刷と異なり、開口が確実に完全に充填され、パイアや貫通穴が正確に充填されるため、この方法を用いれば、除去を必要とする塊が残らない。

【0062】「犠牲キャリア法」犠牲キャリア法は、ノボラック樹脂組成物、シアネート組成物などの溶剤を含む充填組成物を貫通穴およびパイアに充填する好ましい方法である。

【0063】図3で、開口158を有する基板156上に置かれたマスク154上の、充填組成物152をコーティングした犠牲キャリア150を示す。銅箔、ポリイミドなどの従来の材料の犠牲キャリア150を、充填すべき開口の長さにより決定した所定の厚み、通常は0.025ないし0.25mm(0.001ないし0.01インチ)の充填組成物152でコーティングする。犠牲キャリア150に充填組成物152をコーティングする適切な方法には、たとえば、スクリーン印刷、ワイヤ・ロール・コーティング、その他の周知の方法がある。充填組成物は、キャリア150上で、オープンで約120ないし約140℃好ましくは約130℃に3ないし4分加熱して不完全硬化させる。充填すべき開口158の形状の穴を開けたマスク154を、基板156の表面に位置合わせする。好ましいマスクは、ポリイミドまたは銅箔である。マスクとしては、宇部興産からユビレックス(Upilex)Rの商品名で市販されている、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物とp-フェニレンジアミンから製造したフィルムが適している。次に、コーティングした犠牲キャリア150を、充填組成物コーティングした側を下にして、マスク154の上に置き、積層プレス(図示されていない)の中に入れる。マスク154は、充填する開口に対応する所望の形状の穴が設けてあり、基板156上に位置合わせされている。次に、積層プレスにより、充填組成物が流動するのに十分な温度と圧力をかけ、充填組成物をマスク154を介して開口158中に押し出す。コーティングした犠牲キャリアは、積層プレス内で、所期の圧力、たとえば、7ないし25kgf/cm<sup>2</sup>(100ないし350psi)、好ましくは10kgf/cm<sup>2</sup>(150psi)、および140ないし約200℃、好ましくは約185℃の温度に、60ないし190分、好ましくは120分間保持して、充填組成物を硬化させる。積層サイクル後、犠牲キャリア150およびマスク154を、基板156から手ではがすなどにより除去する。基板156の表面上に残った充填組成物は、研磨などの従来の機械的手段、または化学的手

段により除去する。この方法により、直径が0.05ないし0.6mm(0.002ないし0.025インチ)のバイアおよび貫通穴が充填される。

【0064】図4に、犠牲キャリア法により開口を充填し、犠牲キャリアを除去した後の基板を示す。

【0065】「オーバープレーティング」バイアまたは貫通穴を充填し、硬化させ、必要があれば研磨などの従来の方法で平坦化した後、金属、好ましくは銅でオーバープレーティングする。バイアまたは貫通穴を充填するのに射出法を使用した場合は、通常平坦化の必要はなく、充填したバイアおよび貫通穴は直接メッキすることができる。酸メッキ、無電解メッキなど、従来のシーディング法およびメッキ法を使用することができる。代替方法として、充填組成物が金属粒子を含有する場合は、充填した貫通穴またはバイアを直接無電解メッキすることができる。このような直接メッキの場合、充填組成物中の金属粒子がシード層として機能する。このメッキ法により、シード処理の必要がなくなる。銅はいかなる厚さにもメッキできるが、厚さが約2.5ないし約12.5ミクロン(100ないし500マイクロインチ)、好ましくは約5ないし約7.5ミクロン(200ないし300マイクロインチ)の場合に良好な結果が得られる。メッキ時間は、約5分ないし約5時間、好ましくは10ないし約60分が適当である。オーバープレーティングの厚みが約0.75ないし約3.25ミクロン(30ないし130マイクロインチ)の場合、シップレイ(Shipley)社のシップレイC3000などの無電解メッキ浴が使用できる。オーバープレーティングの厚みが約3.25ミクロン(130マイクロインチ)を超える場合、シップレイC3000などの従来の「フル・ビルド」無電解メッキ浴を使用した後、シャーリング(Scherin) 30 q)、マクダーミド(MacDermid)、シップレイ(Shipley)などから市販されている酸銅メッキ浴を使用することができる。

【0066】オーバープレーティングは、基板製造の種々の段階で行うことができる。たとえば、貫通穴およびバイアの充填を、サブトラクティブ回路形成工程の前に行う場合は、たとえばバラジウム・スズ・コロイドなどの従来のシード層を基板表面に付着させた後、従来の電解または無電解銅メッキ、および従来の回路のサブトラクティブ・エッチングを行うシード・プロセスを行う。

【0067】代替方法として、細線サブトラクティブ回路形成が必要な場合には、回路線を開口の充填および平坦化の完了直後にエッチングすることができる。薄い、積層した銅箔中に細線構造を画定するには、従来のサブトラクティブ回路形成を使用することができる。従来の無電解銅メッキは、カードに溶ダ・マスクをコーティングした後に行う。メッキは溶ダ・マスクで被覆された部分には行われず、充填した開口の端部、および、他の露出した銅の表面のみがメッキされる。

【0068】従来の全アディティブ回路も、充填した開口を有する基板上に形成することができる。開口を充填し、平坦化した後、積層した銅箔を表面からエッチングし、従来のシード層を付着させた後、フォトレジストをパターン形成し、所望の厚みに回路線の無電解銅メッキを行う。

【0069】代替方法として、きわめて細かいグリッド・バイア密度が必要な場合、たとえば、パッド・オン・パッド・インターポーザ・カードまたは直接チップ取付構造の場合は、充填した開口の端部のみをメッキする下記の方法が用いられる。開口の充填と平坦化の後、必要に応じて、基板をエッチングして表面の金属を除去する。次に、シーディングを行わずに基板に無電解銅メッキを行う。メッキは充填した開口の端部のみに起こり、開口を充填する材料中の金属粒子が銅の付着のシードまたは触媒となる。このようにして、メッキは正確に充填した開口の端部のみに限定され、突起した銅のバンプの構造が得られる。次にこれらの銅のバンプに従来のインターコネクト金属、たとえば、ニッケル・金、または、スズ・鉛などによりオーバープレーティングを行い、パッド・オン・パッドまたは直接チップ取付サイトを得る。この方法により、0.25mm(0.01インチ)未満のバイアまたは相互接続グリッドが得られる。

【0070】オーバープレーティングにより、溶ダ・ボールが置かれる表面が得られる。これにより溶ダ・ボールが貫通穴またはバイアの上に置かれ、パッケージング密度が増大する。

【0071】例1および2の充填した貫通穴またはバイアは、充填組成物中の金属をシード層としてオーバープレーティングしたものである。例1、2、および5は、銅の無電解メッキにより、約2.5ないし約7.5ミクロン(100ないし300マイクロインチ)の厚みにオーバープレーティングしたものである。

【0072】「抵抗の実施例」本発明を主として導電性および非導電性の貫通穴およびバイアについて述べたが、貫通穴およびバイアを、所期の固有抵抗の充填組成物で充填して、バイアまたは貫通穴に抵抗を形成することもできる。抵抗は回路の構成要素であり、所定の抵抗値を有する。抵抗を有する貫通穴またはバイアを使用することにより、個別のチップまたはピン・イン・ホール型の抵抗により占められる回路板表面上の空間を減少させることができる。この方法により、他の方法で製作、組立を行った抵抗と比較して、許容誤差が小さく、コストを削減し、電気的性能が改善された抵抗を得ることもできる。

【0073】本発明の充填組成物は、エポキシ充填組成物およびシアネート充填組成物とも、抵抗充填組成物を得るために製造することができる。代表的な抵抗充填組成物は、充填組成物の全重量に対して約25ないし約95%、好ましくは約35ないし約95%の導電性粉末



と、充填組成物の全重量に対して約5ないし約75%、好ましくは約5ないし約65%のバインダからなる。

【0074】他の抵抗値を有する抵抗は、下記の周知の抵抗式を用いて製造することができる。

$$R = \rho L / A$$

上式で、R = 抵抗値 (Ω)

$\rho$  = 材料の固有抵抗 (Ω · cm)

L = 抵抗の長さ = 回路板の厚み

A = 断面積

所期の抵抗値は、回路板の厚み、充填すべき穴の直径、抵抗充填組成物の固有抵抗、またはこれらの組み合わせを変化させることにより得られる。抵抗充填組成物の固有抵抗は、充填組成物中の導電性粉末の比率を通常銅では0ないし40%、炭素では通常0ないし90%の範囲で変化させ、TaSi、NiCr、NiP、もしくは、これらの混合物などの物質を加えることにより、または成分粒子の寸法、形状を変化させ、もしくはこれらを組み合わせることにより変化させることができる。さらに、所期の抵抗値を得るためには、2種類の異なる抵抗材料を混合することもできる。抵抗は、開口を射出法、犠牲キャリア法、または従来の方法により抵抗充填組成物で充填することにより形成することができる。

【0075】精密な抵抗は、穴を充填し、充填組成物を硬化された後、銅のオーバーブレーティングの前にレーザまたは研磨トリミング法を使用して形成することができる。トリミング法では、抵抗の両端の抵抗値を電気的に測定した後、トリミングし再び検査する。犠牲キャリア法で開口を充填した場合は、回路板の上面および下面に積層し、穴を開けた銅箔がレーザまたは研磨トリミングのマスクとして機能し、過剰の抵抗充填組成物は穴から除去されるが、他からは除去されない。このトリミングの結果、レジスタの長さは短縮され、抵抗も減少する。

【0076】このレジスタ・イン・ホール法は、メッキした抵抗の端部の上面または下面に溶ダ・ボール接続を行うのに使用することはできる。抵抗充填組成物での開口の充填は、一般に貫通穴のメッキ前に行う。好ましくは、貫通穴中の抵抗は、エミッタ結合ロジック型用途に必要な孤立した末端抵抗を大量に製造するのに用いる。

【0077】貫通穴中に形成した抵抗は、従来の個別抵抗組立技術に比較して、コストの削減、回路板表面の面積の減少、信頼性の向上、および電気的性能の向上の他、従来の平坦および埋め込み抵抗技術と比較しても他の利点を有する。これらの利点には、製造費の減少、および抵抗の許容誤差の減少がある。この抵抗の設計は、新しく開けた貫通穴の漏洩試験後に、必要な穴を抵抗充填組成物で充填することにより、隣接する回路網間の漏洩試験を行うのに望ましい高信頼性の用途にも利用できる。最終工程として行う場合、抵抗の端部を、導電性の

はんだ付け可能なエポキシ材料で被覆するか、またはメッキして抵抗の露出した端部にパッドを形成することができる。このようなメッキは、従来の方法でも、本明細書に開示したオーバーブレーティング法でもよい。

#### 【0078】充填組成物の例

(例1) ユニオン・カーバイド (Union Carbide) から ERL-4221 の名称で市販されている 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート約 4.25 重量部、ヘキサヒドロフタル酸無水物メチル約 4.31 重量部、ユニオン・カーバイドから市販されている T one 0231 約 1.12 重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール約 0.326 重量部、エルフ・アトケム・ノース・アメリカ (Elf Atochem North America Inc.) から市販されている Poly Bd-605 約 1.17 重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント (Alcan Powder and Pigments) から市販されている、粒子径が 10 ミクロン未満の銅粉約 100.86 重量部を配合して、脂環式エポキシ充填組成物を生成した。カード中のバイアを、この組成物で、射出法を用いて充填した。この組成物を、約 140℃ で約 1.5 時間硬化させた。次に充填したバイアを下記のオーバーブレーティング法によりオーバーブレーティングした。バイアの一部は、表面をまずシップレイの無電解ブースでシーディングした後、シップレイの酸性銅メッキ浴を用いて従来法により酸性メッキを行った。他の部分は表面を Pd/Sn コロイドでシーディングした後、シップレイ C3000 を用いて無電解銅メッキを行った。バイアを充填したカードにおいて、溶ダ・ボール接続技術を、20 ないし 80℃ の A TC 試験を 2650 サイクル行って評価したところ、故障は認められなかった。さらに、はんだ衝撃試験を 3 回繰り返したが、故障は生じなかった。バイアの他の部分を充填組成物中の銅を無電解メッキのシード層として使用してメッキしたところ、このオーバーブレーティング法により充填したバイアは適切にオーバーブレーティングされた。

【0079】(例2) ユニオン・カーバイド (Union Carbide) から ERL-4221 の名称で市販されている 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート約 4.32 重量部、ヘキサヒドロフタル酸無水物約 4.16 重量部、ユニオン・カーバイドから市販されている T one 0231 約 1.08 重量部、ベンジルジメチルアミン約 0.052 重量部、エルフ・アトケム・ノース・アメリカ (Elf Atochem North America Inc.) から市販されている Poly Bd-605 約 1.06 重量部、メッツ・メタラージカル・コーポレーション (Metz Metallurgical Corporation) から市販されている、粒子径が 4 ミクロン未満の銅粉約 42.36 重量部を配合して、脂環式エポキシ充填組成物を生成した。メッキした貫通穴を、この



組成物で、射出法を用いて充填した。この組成物を、約140ないし150℃で約2時間硬化させた。

【0080】(例3)ユニオン・カーバイド(Union Carbide)からERL-4221の名称で市販されている3,4-3-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート約4.4重量部、ヘキサヒドロフタル酸無水物メチル約4.00重量部、ユニオン・カーバイドから市販されているTone 0231約1.15重量部、ベンジルジメチルアミン約0.072重量部、エルフ・アトケム・ノース・アメリカ(Elf Atochem North America Inc.)から市販されているPoly Bd-605約1.20重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント(Alcan Powder and Pigments)から市販されている、粒子径が10ミクロン未満の銅粉約31.77重量部を配合して、脂環式エポキシ充填組成物を生成した。メッキした貫通穴を、この組成物で、射出法を用いて充填し、約140ないし160℃で約1.5時間硬化させた。

【0081】(例4)ユニオン・カーバイド(Union Carbide)からERL-4221の名称で市販されている3,4-3-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート約4.50重量部、ヘキサヒドロフタル酸無水物メチル約4.34重量部、ユニオン・カーバイドから市販されているTone 0231約1.08重量部、ベンジルジメチルアミン約0.11重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント(Alcan Powder and Pigments)から市販されている、粒子径が10ミクロン未満の銅粉約45.36重量部を配合して、脂環式エポキシ充填組成物を生成した。この組成物を、射出法で、メッキした貫通穴を充填するのに使用した。次にこの組成物を約140ないし160℃で約2時間硬化させた。

【0082】(例5)チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)から8212の名称で市販されている、メチルエチルケトン約30%を含有するエポキシ・ノボラック20.18重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント(Alcan Powder and Pigments)から市販されている銅粉約55.4重量部、表面処理剤、すなわちダウ・コーニング(Dow Corning)から市販されているシラン・カップリング材Z-6040約0.18重量部、および2-エチル-4-メチルイミダゾール約0.045重量部を配合して、ノボラック・エポキシ充填組成物を生成した。犠牲キャリア法によりパイアを充填する際の、約28g(1オンス)の銅箔にコーティングするのに適した粘性にするために、約10重量部のメチルエチルケトンを添加した。コーティングの厚みを、0.05mm(0.002インチ)、0.1mm(0.04インチ)、および0.16mm(0.0065インチ)とした銅箔を使用した。各種の基板、たとえば、厚みが1mm(0.04インチ)、1.5mm(0.06インチ)、および2.5mm(0.1インチ)、各種のパイア直径(0.05mm(0.002インチ))間隔で0.1ないし0.3mm(0.004ないし0.012インチ)、パターン20cm×3.8cm(8×1.5インチ)(パイアの数1000)のFR-4回路板を、基板の穴のパターンに位置合わせしたマスクとともに積層プレス中に置いた。コーティングした側をポリアミドのマスクに向けて、犠牲キャリアを置いた。次にパッケージ全体を、真空中に7分置いてから加熱した。積層圧力10kgf/cm<sup>2</sup>(150psi)を、ピーク温度を185℃にして2時間保持した。各種の基板、パイア直径、およびコーティング厚みのもののすべてのパイアを完全に充填した。充填したパイアを有するパネルを、最初に表面をシーディングした後、シブレイC3000を用いて無電解銅メッキを行った。

【0083】(例6)チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)からArocy L10の名称で市販されているビスフェノールADジシアネート約7.6重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント(Alcan Powder and Pigments)から市販されている銅粉約43.5重量部、オクタン酸亜鉛約0.25重量部を配合して、シアネートエステル充填組成物を生成した。パイアを、この組成物で、射出法を用いて充填し、約200ないし220℃で、窒素雰囲気中で約3時間硬化させた。

【0084】(例7)チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)からArocy L10の名称で市販されているビスフェノールADジシアネート約7.6重量部、シェル・ケミカル(Shell Chemical)のEPON828約2.5重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント(Alcan Powder and Pigments)から市販されている銅粉約43.5重量部、オクタン酸亜鉛約0.25重量部を配合して、シアネートエステル充填組成物を生成した。パイアを、この組成物で、射出法を用いて充填し、組成物を約180ないし190℃で、約2時間硬化させた。

【0085】(例8)チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)からArocy L10の名称で市販されているビスフェノールADジシアネート約7.6重量部、チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)のクレゾール・ノボラック・エポキシ樹脂ECN-1280約3.5重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント(Alcan Powder and Pigments)から市販されている銅粉約44.5重量部、オクタン酸亜鉛約0.25重量部を配合して、シアネートエステル充填組成物を生成した。パイアを、この組成物で、射出法を用いて充填し、約175ないし195℃で、約2時間硬化させた。

【0086】(例9)チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)からArocy L10の名称で市販されているビスフェノールADジシアネート約7.6重量部、ジノニルフェニルシアネート約2.5重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント(Alcan Powder and Pigments)か

ら市販されている銅粉約43.5重量部、オクタン酸亜鉛約0.25重量部を配合して、シアネートエステル充填組成物を生成した。パイアを、この組成物で、射出法を用いて充填し、組成物を約160ないし190℃で、約2時間硬化させた。

【0087】(例10)チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) からRTX-366の名称で市販されているビスフェノールMジシアネート約8.5重量部、ビスフェノールADジシアネート約1.5重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント (Alcan Powder and Pigments) から市販されている銅粉約45.3重量部、オクタン酸亜鉛約0.2重量部、およびメチルエチルケトン約20重量部を配合して、シアネートエステル充填組成物を生成した。この組成物を約28g(1オンス)の犠牲キャリアの銅箔にコーティングし、空気乾燥し、約140℃のオーブンで、3ないし4分間不完全に架橋させて、例5と同様の評価を行った。

【0088】(例11)チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) からAroclor 110の名称で市販されているビスフェノールADジシアネート約8.2重量部、シェル・ケミカル (Shell Chemical) のEPON 828約2.5重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント (Alcan Powder and Pigments) から市販されている銅粉約45.5重量部、オクタン酸亜鉛約0.25重量部、およびメチルエチルケトン約30重量部を配合して、シアネートエステル充填組成物を生成した。この組成物を約28g(1オンス)の犠牲キャリアの銅箔にコーティングし、空気乾燥し、約140℃のオーブンで、3ないし4分間Bステージに硬化させて、例5と同様の評価を行った。各種の基板、すべてのパイア直径、およびすべてのコーティング厚みとも、パイアは完全に充填された。

【0089】(例12)チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) から8212の名称で市販されている、メチルエチルケトン約30%を含有するエポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂30.6重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント (Alcan Powder and Pigments) から市販されている銅粉約63.6重量部、ダウ・コーニング (Dow Corning) から市販されているシラン・カップリング材Z-6040約0.22重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール約0.03重量部、およびキャボット・コーポレーション (Cabot Corporation) から市販されているカーボン・ブラック、Vulcan P約20.5重量部を配合して、ノボラック・エポキシ充填組成物を生成した。犠牲キャリア法によりパイアを充填する際の、約28g(1オンス)の銅箔をコーティングするのに適した粘性にするために、約10重量部のメチルエチルケトンを添加した。エポキシ組成物の固有電気抵抗は0.05Ω・cmであった。コーティングの厚みを、0.05mm(0.002インチ)および0.075mm(0.003インチ)とした銅箔を作成した。

【0090】厚みが1.5mm(0.06インチ)の基板、メッキしていないパイア直径0.35mm、パターン20cm×3.8cm(8×1.5インチ)(パイアの数1000)のFR-4回路板を、基板の穴のパターンに位置合わせしたマスクとともに積層プレス中に置いた。コーティングした側をポリアミドのマスクに向けて、犠牲キャリアを置いた。次にパッケージ全体を、真空中に7分置いてから加熱した。積層圧力10kgf/cm<sup>2</sup>(150psi)を、ピーク温度を185℃にして2時間保持した。各種の基板、パイア直径、およびコーティング厚みのもののすべてのパイアを完全に充填した。次に回路板に穴を開け、パラジウム・スズのコロイドでシーディングし、従来法により酸性銅メッキを行い、回路を形成して、抵抗の各端部をメッキした銅で被覆した。穴内の抵抗は、平均抵抗が50Ωであった。

【0091】(例13)チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) から8212の名称で市販されている、メチルエチルケトン約30%を含有するエポキシ・クレゾール・ノボラック20.6重量部、キャボット・コーポレーション (Cabot Corporation) のカーボン粉末ブラック・パールズ (Black Pearls) 2000約37.5重量部、ダウ・コーニング (Dow Corning) から市販されているシラン・カップリング材Z-6040約0.2重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール約0.045重量部を配合して、ノボラック・エポキシ充填組成物を生成した。犠牲キャリア法によりパイアを充填する際の、約28g(1オンス)の銅箔をコーティングするのに適した粘性にするために、約10重量部のメチルエチルケトンを添加した。コーティングの厚みを、約0.05mm(0.002インチ)および0.075mm(0.003インチ)とした銅箔を作成した。これらの銅箔を、例12と同様にFR4回路板に積層した。

【0092】(例14)ユニオン・カーバイド (Union Carbide) からERL-4221の名称で市販されている3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート約4.4重量部、ヘキサヒドロフタル酸無水物メチル約4.0重量部、ユニオン・カーバイド (Union Carbide) から市販されているTone 0231約1.11重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール約0.296重量部、エルフ・アトケム・ノース・アメリカ (Elf Atochem North America Inc.) から市販されている柔軟剤Poly Bd-605約0.9重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント (Alcan Powder and Pigments) から市販されている、粒子径が10ミクロン未満の銅粉約43.86重量部、およびキャボット・コーポレーション (Cabot Corporation) から市販されているカーボン・ブラック、Vulcan XC72約11重量部を配合して、脂環式エポキシ充填組成物を生成した。上記の材料は、低せん断ミキサを用いて配合し、真空デシケータ

でガス抜きを行い、試験のためにフリーザ中に置いた。つぎにパイアを、この組成物で、射出法を用いて充填し、約140℃で約2時間硬化させた。

【0093】(例15)チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)からAroclor 1260の名称で市販されているビスフェノールAジシアネート約6重量部、シェル・ケミカル(Shell Chemical)のEPON 828約4.5重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント(Alcan Powder and Pigments)から市販されている銅粉約30.5重量部、キャボット・コーポレーション(Cabot Corporation)から市販されているカーボン・ブラック、Vulcan P約6重量部、オクタン酸亜鉛約0.10重量部を配合して、シアネートエステル充填組成物を生成した。パイアを、この組成物で、射出法を用いて充填し、約180℃で、約1.5時間硬化させた。

【0094】(例16)チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)からRTX-366の名称で市販されているビスフェノールMジシアネート約6重量部、チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)からAroclor 1260の名称で市販されているビスフェノールAジシアネート約6重量部、アルカン・パウダー・アンド・ピグメント(Alcan Powder and Pigments)から市販されている銅粉約4.3重量部、キャボット・コーポレーション(Cabot Corporation)から市販されているカーボン・ブラック、Vulcan XC 72約9重量部、オクタン酸亜鉛約0.15重量部を配合して、シアネートエステル充填組成物を生成した。パイアを、この組成物で、射出法を用いて充填し、約185℃で、約2時間硬化させた。

【0095】上記の例2ないし16は、すべてパイアを完全に充填した。

【0096】本発明は主としてソルダ・ボール接続モジュールの取付に関して述べているが、従来の表面取付構成要素または直接チップ取付C-4ソルダ・ジョイントなど、他の表面装置にも適用できる。

【0097】まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

【0098】(1)回路キャリアのパイアおよび貫通穴を充填する充填組成物であって、

- a. 約5ないし約65重量%の、
  - i. 約25ないし約100重量%の、脂環式エポキシ樹脂、ノボラック・エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、およびこれらの混合物からなるグループから選択した樹脂と、
  - ii. 0ないし約75重量%、樹脂が脂環式エポキシ樹脂である場合には約25ないし約75重量%の硬化剤と、
  - iii. 上記樹脂の硬化を促進させるのに十分な量の触媒と、からなるバインダと、
- b. 約35ないし約95重量%の導電性粉末と、を含み、上記充填組成物をパイアおよび貫通穴に充填し、硬化させた場合、実質的に空隙がなく、収縮が約0.8%

未満であることを特徴とする充填組成物。

(2)上記樹脂が、分子量が約200ないし800である脂環式エポキシ樹脂であり、上記硬化剤が無水物硬化剤であり、上記導電性粉末が金属粉からなることを特徴とする、上記(1)記載の充填組成物。

(3)上記脂環式エポキシ樹脂が7-オキサビシクロ(4.1.0)ヘプタン-3-カルボン酸7-オキサビシクロ(4.1)ヘプト-3-イルメチルエステルであり、上記触媒が第三アミンまたはイミダゾールであり、無水物硬化剤がヘキサヒドロフタル酸無水物またはメチルヘキサヒドロフタル酸無水物であり、導電性粉末が金属粉からなることを特徴とする、上記(2)記載の充填組成物。

(4)上記樹脂が、エポキシ当量あたりの重量が約200ないし約500のエポキシ・ノボラック樹脂であり、さらに約10ないし約60%の有機溶剤を含有することを特徴とする、上記(1)記載の充填組成物。

(5)上記有機溶剤がメチルエチルケトンを含み、上記硬化剤がテトラブロモビスフェノールAを含み、上記エポキシ・ノボラック樹脂がエポキシ当量約230ないし約400、融点約80℃のものであり、上記導電性粉末がカーボンであることを特徴とする、上記(4)記載の充填組成物。

(6)上記有機溶剤がメチルエチルケトンを含み、上記硬化剤がテトラブロモビスフェノールAを含み、上記エポキシ・ノボラック樹脂がエポキシ当量約230ないし約400、融点約80℃のものであり、上記導電性粉末が金属であることを特徴とする、上記(4)記載の充填組成物。

(7)上記導電性粉末が銅を含むことを特徴とする、上記(6)記載の充填組成物。

(8)上記樹脂がシアネートエステル樹脂であることを特徴とする、上記(1)記載の充填組成物。

(9)上記シアネートエステル樹脂が4,4'-エチリデンビスフェノールジシアネートを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛またはオクタン酸マンガンであることを特徴とする、上記(8)記載の充填組成物。

(10)上記シアネートエステル樹脂がビスフェノールMジシアネートを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛を含むことを特徴とする、上記(8)記載の充填組成物。

(11)上記シアネートエステル樹脂がビスフェノールMジシアネートおよび4,4'-エチリデンビスフェノールジシアネートを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛であることを特徴とする、上記(8)記載の充填組成物。

(12)上記シアネートエステル樹脂が4,4'-エチリデンビスフェノールジシアネートおよびビスフェノールAのジグリシジルエーテルを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛を含むことを特徴とする、上記(8)記載の充填組成物。

(13)上記シアネートエステル樹脂が4,4'-エチ

リデンビスフェノールジシアネートおよびジノニルフェニルシアネートを含み、上記触媒がオクタン酸亜鉛を含むことを特徴とする、上記(8)記載の充填組成物。

(14) 上記シアネートエステル樹脂が4, 4'-エチリデンビスフェノールジシアネートおよびエポキシ当量約230ないし約400、融点約80℃であるエポキシ・クレゾール・ノボラック樹脂を含み、触媒がオクタン酸亜鉛を含むことを特徴とする、上記(8)記載の充填組成物。

(15) 基板中のバイアまたは貫通穴などの開口を充填 10 する方法であって、

- a. 少なくとも1個の充填すべき開口を有する基板を用意し、
- b. 充填組成物を含み、充填組成物を開口に射出するための射出装置を用意し、
- c. 充填組成物を開口に射出する工程を含む方法。

(16) 上記充填組成物が金属を含んでおり、さらに充填した開口をオーバープレートするために、該金属をシード層として使用することを特徴とする、上記(15)記載の方法。

(17) 基板中のバイアまたは貫通穴などの開口に硬化性充填組成物を供給する方法であって、

- a. 少なくとも1個の充填すべき開口を有する基板を用意し、
- b. 充填組成物を用意し、
- c. 充填組成物のキャリアを用意し、
- d. 充填組成物を上記キャリアにコーティングし、
- e. 上記基板の開口と位置合わせされた少なくとも1個の開口を有するマスクを上記基板の表面上に置き、
- f. 上記マスクを置いた基板上に上記充填組成物をコー 30 ティングした上記キャリアを置き、
- g. 上記キャリアに十分な熱と圧力をかけて上記充填組成物を上記開口中に流入させる工程を含む方法。

(18) 上記充填組成物が金属を含んでおり、さらに充填した開口をオーバープレートするために、該金属をシード層として使用することを特徴とする、上記(17)記載の方法。

(19) 回路キャリア中に抵抗を形成する方法であって、

- a. 少なくとも1個の開口を有する回路キャリアを用意 40 し、
- b. 開口に抵抗充填組成物を充填して、端部が露出した抵抗を設け、
- c. 抵抗の抵抗値を測定し、
- d. 抵抗をトリミングして所期の抵抗値を得る工程を含む方法。

(20) 上記充填組成物が金属を含んでおり、さらに充填した開口をオーバープレートするために、該金属をシード層として使用することを特徴とする、上記(19)記載の方法。

(21) 回路キャリア中に所定の抵抗値を有する抵抗を形成する方法であって、

- a. 少なくとも1つの、寸法または体積が既知の開口を有する回路キャリアを用意し、
- b. 下記の式により、所定の抵抗値を得るのに必要な材料の固有抵抗値を計算し、

$$R = \rho L / A$$

R = 抵抗値(Ω)

$\rho$  = 材料の固有抵抗(Ω・cm)

L = 抵抗の長さ = 回路板の厚さ

A = 断面積

- c. 工程bで計算した材料の固有抵抗値の充填組成物を生成し、
- d. 上記開口を上記抵抗充填組成物で充填する工程を含む方法。

(22) 2つの回路キャリア間を接続する方法であって、

- a. 少なくとも1つの開口を有する第1の回路キャリアを用意し、
- 20 b. 表面上に少なくとも1つの溶ダ・ボールを有する第2の回路キャリアを用意し、
- c. 充填組成物を用意し、
- d. 上記開口に上記充填組成物を充填し、
- e. 上記充填した開口の少なくとも1端に金属をオーバープレートしてパッドを形成し、
- f. 上記溶ダ・ボールを上記パッドに接続する工程を含む方法。

(23) a. 少なくとも1つの、充填組成物を充填した開口を有する第1の回路キャリアを形成し、

- 30 b. 充填した開口の上面に設けた金属パッドと、
- c. パッドの上面に設けた溶ダ・ボールからなる、回路キャリア。

(24) 上記開口がメッキした貫通穴またはメッキしたバイアであることを特徴とする、上記(23)記載の回路キャリア。

(25) 上記開口がメッキしない貫通穴またはメッキしないバイアであることを特徴とする、上記(23)記載の回路キャリア。

(26) 上記溶ダ・ボール上にさらに第2の回路キャリアを有することを特徴とする、上記(23)記載の回路キャリア。

【0099】

【発明の効果】本発明のバイア充填組成物を用いて、回路板のバイアおよび貫通穴を充填することで、溶ダ・ボール接続を直接、バイアおよび貫通穴に行うことができ、これにより、回路板表面の面積の削減、信号線長さの短縮、配線性の向上が達成され、高い信頼性をもったはんだ接続が行われた。

【図面の簡単な説明】

- 50 【図1】本発明のエポキシ組成物で充填し、端部を銅の

層で被覆した、メッキした貫通穴を示す断面図である。ただし縮尺は現物のとおりではない。銅層の上にソルダ・ボールが置かれている。

【図2】本発明の射出方法に使用する容積形ポンプ・システムの略図である。

【図3】充填組成物をコーティングした犠牲キャリアを基板に適用した断面図である。ただし縮尺は現物のとおりではない。

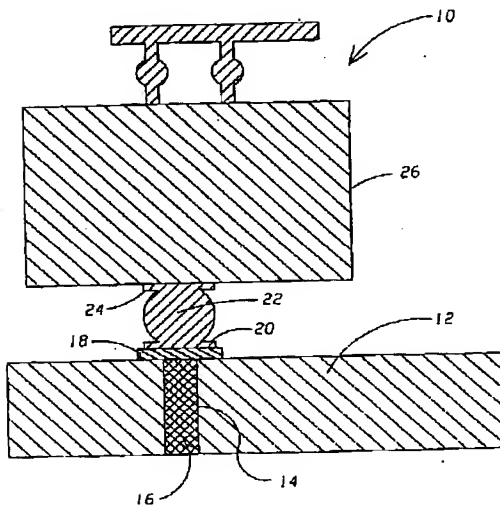
【図4】犠牲キャリア法により充填した開口を有する基板を示す断面図である。ただし縮尺は現物のとおりではない。

【符号の説明】

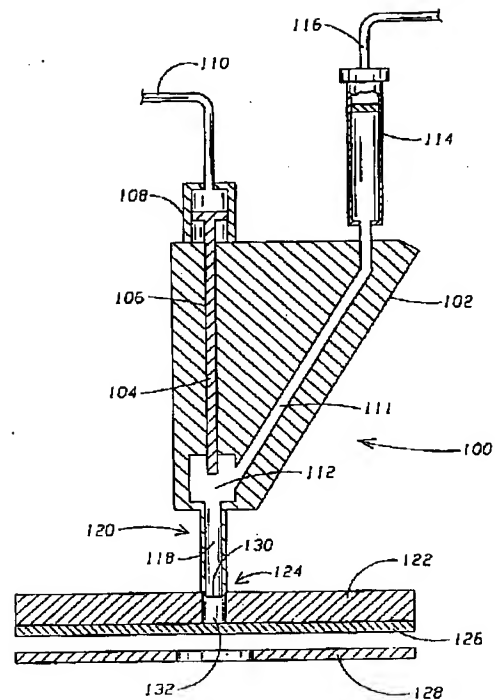
12 基板  
14 貫通穴  
16 充填組成物  
18 パッド

\* 20 はんだ  
22 ソルダ・ボール  
24 はんだ  
26 チップ・キャリア  
100 射出装置  
102 ポンプ  
104 ピストン  
108 エア・シリンダ  
112 チェンバ  
114 容器  
120 チップ  
122 基板  
126 シート  
128 テンプレート  
130 注入チップ  
\* 132 開口

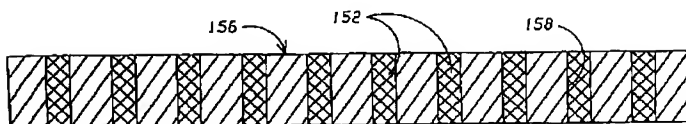
【図1】



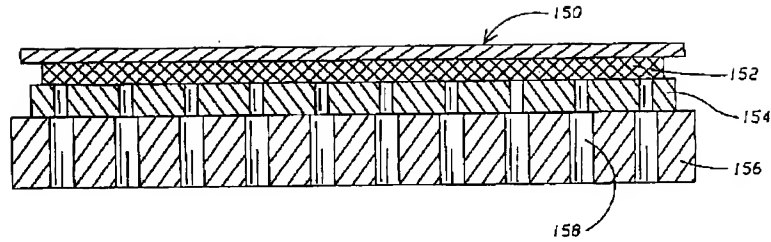
【図2】



【図4】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 163/00	P J U P K B			
H 0 1 B 1/20		Z		
H 0 5 K 1/09		D 6921-4E		
3/40		K 7511-4E		
(72)発明者	クリスティーナ・マリー・ボイコ アメリカ合衆国13748 ニューヨーク州コ ンクリン コンクリン・ロード ボックス 394		(72)発明者	ヴォヤ・リスタ・マルコヴィチ アメリカ合衆国13760 ニューヨーク州エ ンドウエル ジョエル・ドライブ3611
(72)発明者	パートラン・ジョー・ケイソン アメリカ合衆国78727 テキサス州オース チン コビングトン・トレイル12805		(72)発明者	イスサ・サイド・マウムード アメリカ合衆国13732 ニューヨーク州ア バラチン グラン・ロード75
(72)発明者	リチャード・マイケル・コズロウスキ アメリカ合衆国13732 ニューヨーク州ア バラチン ヴァン・ライバー・ロード5		(72)発明者	ジェームス・フランシス・ムスカ アメリカ合衆国13790 ニューヨーク州ジ ョンソン・シティ ノース・ストリート 106
(72)発明者	ジョセフ・デュアン・クレサ アメリカ合衆国13903 ニューヨーク州ピ ングハムトン レノール・ドライブ4252		(72)発明者	コスタス・ババトマス アメリカ合衆国13760 ニューヨーク州エ ンディコット コベントリー・ロード75
(72)発明者	ジョン・マシュー・ローファー アメリカ合衆国14892 ニューヨーク州ウ ェイヴァリー リンカーン・ストリート・ エクステンション213		(72)発明者	ジョセフ・ジーン・サビア アメリカ合衆国13815 ニューヨーク州ノ ーウィッチ シェルドン・ストリート8
(72)発明者	フィリップ・チショー・リュ アメリカ合衆国13760 ニューヨーク州エ ンドウエル タラン・ドライブ1158		(72)発明者	リチャード・アンソニー・シューマッハー アメリカ合衆国13760 ニューヨーク州エ ンディコット コベントリー・ロード53